



Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines

Hugues Arcis

► To cite this version:

Hugues Arcis. Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21901 . tel-00731443

HAL Id: tel-00731443

<https://theses.hal.science/tel-00731443>

Submitted on 12 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre: D.U. 1901

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N° 486

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité: Chimie-Physique

Par **ARCIS Hugues**

MASTER

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES

Soutenue publiquement le 15 décembre 2008, devant la commission d'examen.

Président : D. Richon, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau

Examineurs : J. Jose, Université Claude Bernard, Lyon (rapporteur)
J. – L. Daridon, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (rapporteur)
P. Mougin, IFP, Rueil-Malmaison (examineur)
J.-Y. Coxam, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (directeur)
L. Rodier, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (co-encadrant)

천리길도 한거름 부터.*

*Proverbe Coréen :

« *(Parcourir) un chemin de mille lis, en commençant par un pas.* »

A Sandrine

Résumé:

Cette thèse porte sur l'étude de l'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amine. Pour développer des modèles théoriques décrivant les systèmes {CO₂-amine-eau} pour les conditions appliquées aux procédés industriels, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales reliant la solubilité et l'enthalpie. Dans cette étude, nous avons utilisé une unité de mélange à écoulement construite au laboratoire que nous avons adapté à un calorimètre SETARAM C-80 pour mesurer l'enthalpie de solution du CO₂ dans cinq solutions aqueuses d'amine (la 2-Amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), la triéthanolamine (TEA) et la méthyldiéthanolamine (MDEA)) (15 et 30 mass%) à des températures comprises entre 322.5 K et 372.9 K et des pressions allant de 0.5 à 5 MPa. Les données de la littérature ont été utilisées pour ajuster deux modèles thermodynamiques d'équilibre de phases (un simple et un rigoureux). Le premier modèle résume l'absorption du CO₂ par une seule réaction, tandis que le second prend en compte toutes les réactions à l'équilibre. Le modèle simple reproduit nos enthalpies expérimentales à plus ou moins 10%, tandis que le modèle rigoureux reproduit nos données avec un écart compris entre 5 et 20% selon l'amine considérée. Le calcul de l'enthalpie dans le modèle rigoureux est fortement dépendant des données de la littérature utilisées pour la réaction de protonation de l'amine. Ceci souligne la nécessité d'acquérir de nouvelles données expérimentales sur ces constantes d'équilibre pour améliorer le modèle.

Abstract:

This PhD thesis is focused on studying enthalpy of solution of carbon dioxide in aqueous amine solutions. In order to develop theoretical models describing the {CO₂-amine-water} systems under process conditions, reliable experimental data for solubility and enthalpy are required. In this study, we used a custom-made flow mixing unit in the SETARAM C-80 calorimeter to measure the enthalpy of solution of CO₂ in five aqueous amine solutions (2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA)) (15 and 30 wt%) at temperatures between 322.5 K and 372.9 K and pressures from 0.5 to 5 MPa. Literature data were used to derive two VLE thermodynamic models (a simple one and a rigorous one). The first model treats the CO₂ absorption by one single reaction, while the second takes into account all reactions occurring at equilibrium. The simple model reproduces our experimental enthalpies to within 10%, while the full chemical equilibrium treatment reproduced our data to within 5-20% depending on the amine selected. The enthalpy calculation in the rigorous model is strongly dependent of the literature values used for the amine protonation reaction. Accurate protonation constant measurements are needed to resolve this issue.

Titre de la thèse en français :

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES

Mots clefs:

Alcanolamine, AMP, DEA, dioxyde de carbone, enthalpie de dissolution, équilibre liquide-vapeur, gaz acide, limite de solubilité, MEA, MDEA, modèle thermodynamique, TEA.

Titre de la thèse en anglais :

THERMODYNAMIC STUDY OF CARBON DIOXIDE DISSOLUTION IN AQUEOUS ALCANOLAMINE SOLUTIONS

Keywords:

Alkanolamine, Acid gas, AMP, DEA, carbon dioxide, enthalpy of solution, flow calorimetry, MEA, MDEA, solubility, TEA, thermodynamic model, vapor-liquid equilibria

Adresse et intitulé du laboratoire où la thèse a été préparée :

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET INTERACTIONS MOLECULAIRES
FRE3099, UNIVERSITE BLAISE PASCAL / C.N.R.S./ CLERMONT FERRAND 24
AVENUE DES LANDAIS, 63177 AUBIERE Cedex France TEL: +33 (0)4 73407194, FAX:
+33 (0)4 73407185



Remerciements

Mon travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires (LTIM, FRE CNRS 3099) (anciennement le Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (LTSP, UMR CNRS 6003)) à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

En premier lieu, je tiens à remercier Jean-Yves Coxam pour avoir dirigé ce travail. Ces trois années passées à ses côtés ont été enrichissantes autant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. Toujours à l'écoute, il a su me faire progresser chaque jour et pour cela je le remercie.

Ensuite, je tiens à remercier Laurence Rodier pour m'avoir encadré tout au long de cette étude. Je lui sais gré de ses encouragements, de son aide et de son soutien. Je tiens à souligner la gentillesse et la bonne humeur dont elle a toujours fait preuve à mon égard. Travailler à ses côtés a été un réel plaisir.

Je tiens aussi à remercier Dominique Richon pour avoir présidé ce jury de thèse, Jean-Luc Daridon et Jaques Jose pour avoir rapporté cette thèse et pour avoir consacré du temps à évaluer ce travail, ainsi que Pascal Mougin pour avoir accepté d'être membre de ce jury de thèse. Qu'ils sachent qu'ils ont toute ma gratitude.

Pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ce projet de thèse dans les meilleures conditions, je tiens à remercier Vladimir Majer (directeur du Laboratoire de 2000 à 2006) et Agilio Padua (directeur du Laboratoire de 2006 à aujourd'hui).

Je désire également remercier Karine Ballerat-Busserolles, pour avoir suivi avec attention ce travail et pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant ces trois années. Ses compétences techniques et ses conseils avisés m'ont permis de solutionner bien des situations. Sans elle cette aventure n'aurait pas été la même.

Je tiens aussi à remercier Guida, Christine, Pascale, Laure, Fatima, Sabine, Patrice et Florent pour leur bonne humeur quotidienne et pour tous ces bons moments passés ensemble.

J'en profite maintenant pour témoigner toute ma gratitude à l'égard de mes parents. Je remercie ma mère, Michèle, pour m'avoir toujours soutenu et avoir toujours cru en moi. Je remercie également mon père, Jean-Louis, et lui témoigne tout mon amour ainsi qu'à mon frère, Xavier et à toute ma famille.

J'adresse une pensée particulière à la famille Etien, ils ont su m'apporter amour et réconfort et pour cela je les remercie profondément.

Je tiens aussi à encourager Pierre pour la fin de sa thèse. Je le remercie pour ces 1700 et quelques repas que nous avons partagés au RU et je veux qu'il sache qu'il compte beaucoup pour moi.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Cyrille pour tout ce qu'il a fait pour moi. Il m'a été et m'est encore d'une grande aide. Qu'il reçoive le témoignage de mon amitié la plus sincère.

Merci aussi à Frédéric, Dimitrios et Alfonso pour tous les excellents moments que nous avons partagés, je leur sais gré de tout ce qu'ils m'ont apporté. Je suis heureux de pouvoir compter sur leur amitié.

Je remercie aussi Chacha pour toutes ces pauses café et ces moments de détente que nous avons partagés, je lui souhaite bonne chance pour la suite.

Comment pourrais-je oublier de remercier Johan qui m'a accompagné et soutenu physiquement au cours des dernières heures les plus difficiles, je n'oublierai pas ces dernières 48 heures passées ensemble, merci.

Je tiens aussi à remercier Maître Hu Kwang Sun pour tout ce qu'il a fait pour moi. Je salue aussi tous mes camarades du club de TaeKwonDo de Clermont-Ferrand et de Cournon d'Auvergne, j'ai apprécié toutes ces heures passées à s'entraîner ensemble. J'adresse un clin d'œil spécial à Ludo, Sergueï, David, Jordan, Jisung, Jihoon et Benoît.

Je remercie également Emeric, Laurent, Jean-Charles, Romain, Philou, Kiki, Jéjé, Laureen, Diana, Aziz, Magalie, Céline, Yohann, Yoan, Florie, Spike, Manu, Laurence, Cyrielle, Emilie, Chris, Aurélie, Olivier, Yun, Stéphane, Jean-Pierre and July.

Enfin, j'adresse un dernier remerciement à Sandrine, pour m'avoir aidé à traverser cette épreuve, elle a grandement contribué au fait que ces trois années se déroulent dans des conditions optimales. Elle a supporté mes sautes d'humeur et a accepté que je pratique le TaeKwonDo assidûment. Elle a aussi su trouver les mots pour m'encourager et me pousser vers l'avant lorsque j'en ai eu besoin. Chaque jour elle m'a témoigné tout son amour et a su me rendre profondément heureux.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes que j'aurais pu oublier ainsi que toutes les institutions qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Enfin, je tiens à dire combien ces trois années auront été merveilleuses pour moi. Merci à toutes et à tous.

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique des systèmes {CO₂-H₂O-amine}	7
I-1 Mécanismes de dissolution du CO ₂ dans les solutions aqueuses d'amine.....	8
I-2 Synthèse des données enthalpiques et de solubilité disponibles	9
<i>I-2-1 Données enthalpiques</i>	<i>9</i>
<i>I-2-2 Données de solubilité</i>	<i>11</i>
I-3 Modèles utilisés pour représenter les systèmes {CO ₂ -eau-amine}	16
<i>I-3-1 Modèles simples</i>	<i>16</i>
<i>I-3-2 Modèles thermodynamiques rigoureux</i>	<i>17</i>
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	19
II-1 Dispositif calorimétrique.....	21
<i>II-1-1 Le calorimètre</i>	<i>21</i>
<i>II-1-2 Circuit d'écoulement</i>	<i>22</i>
<i>II-1-3 Protocole expérimental.....</i>	<i>26</i>
II-2 Densimètre	28
II-3 Etalonnage des thermopiles et incertitudes sur les mesures.....	30
Chapitre III : Résultats expérimentaux	34
III-1 Masses volumiques des solutions aqueuses d'amine.....	36
III-2 Enthalpie de dissolution du CO ₂ dans les solutions aqueuses d'amine	37
<i>III-2-1 Influence de la pression.....</i>	<i>38</i>
<i>III-2-2 Influence de la température.....</i>	<i>44</i>
<i>III-2-3 Influence de la composition.....</i>	<i>47</i>
III-3 Solubilité du CO ₂ dans les solutions aqueuses d'amine	50
Chapitre IV : Modélisation des systèmes {CO₂-H₂O-amine}.....	52
IV-1 Modèle simple	53
<i>IV-1-1 Description du modèle de Posey et al. [69].....</i>	<i>53</i>
<i>IV-1-2 Application du modèle de Posey et al. [69] aux systèmes {CO₂-H₂O-amine}</i>	<i>55</i>
IV-2 Modèle thermodynamique rigoureux	58
<i>IV-2-1 Description du modèle.....</i>	<i>58</i>
<i>IV-2-2 Application du modèle rigoureux aux systèmes {CO₂-H₂O-amine}</i>	<i>68</i>

Chapitre V : Discussion générale concernant l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine..... 88

V-2 Analyse du modèle simple utilisé	93
<i>V-2-1 Importance de la sélection des données expérimentales pour l'ajustement du modèle.</i>	93
<i>V-2-2 Déviation du modèle par rapport aux données expérimentales.</i>	93
<i>V-2-3 Aptitude du modèle pour l'estimation des enthalpies de dissolution.</i>	96
V-3 Analyse du modèle rigoureux utilisé	96
<i>V-3-1 Influence relative des différentes contributions sur l'enthalpie.</i>	96
<i>V-3-2 Influence du choix de la corrélation de la constante de protonation de l'amine sur le calcul de l'enthalpie de dissolution.</i>	99
<i>V-3-3 Influence du choix de la corrélation de la constante de formation du carbamate sur le calcul de l'enthalpie de dissolution dans la solution de DEA.</i>	101

Conclusion 102

Références bibliographiques 106

NOMENCLATURE 112

Annexes A - Tableaux 117

1. Masses volumiques des solutions utilisées.....	118
2. Enthalpies de dissolution extrapolées à dilution infinie et solubilités	119
3. Enthalpies de dissolution du CO ₂ dans les solutions étudiées	121
3-1. Système {CO ₂ -H ₂ O-AMP}.....	121
3-2. Système {CO ₂ -H ₂ O-MDEA}.....	137
3-3. Système {CO ₂ -H ₂ O-MEA}.....	150
3-4. Système {CO ₂ -H ₂ O-DEA}.....	164
3-5. Système {CO ₂ -H ₂ O-TEA}.....	176
4. Paramètres d'interactions utilisés dans le modèle de Pitzer.....	189
4-1. Système {CO ₂ -H ₂ O-MDEA}.....	189
4-2. Système {CO ₂ -H ₂ O-AMP}.....	190
4-3. Système {CO ₂ -H ₂ O-MEA}.....	190
4-4. Système {CO ₂ -H ₂ O-DEA}.....	191

Annexes B - Figures..... 194

1. Enthalpies de dissolution.....	195
1-1. Système {CO ₂ -H ₂ O-AMP}.....	195
1-2. Système {CO ₂ -H ₂ O-MDEA}.....	200
1-3. Système {CO ₂ -H ₂ O-MEA}.....	204

1-4. Système $\{CO_2-H_2O-DEA\}$	208
1-5. Système $\{CO_2-H_2O-TEA\}$	212
2. comparaison des pressions d'équilibre calculées à partir du modèle avec nos données expérimentales	216
2-1. Système $\{CO_2-H_2O-AMP\}$	216
2-2. Système $\{CO_2-H_2O-MDEA\}$	217
2-3. Système $\{CO_2-H_2O-MEA\}$	218
2-4. Système $\{CO_2-H_2O-DEA\}$	219

Introduction

La lutte contre le réchauffement climatique est l'un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle pour les pays industrialisés. Plusieurs spécialistes, dont ceux du Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) s'accordent pour dire que ce phénomène est intimement lié à l'augmentation de la teneur en gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère (<http://www.ipcc.ch/>). Le dioxyde de carbone CO₂ est le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique, responsable à hauteur de 55 % des émissions issues de l'industrialisation (<http://www.grenelle-environnement.net>, 2007). En 1997, l'Union Européenne s'est engagée, en signant le protocole de Kyoto, à réduire ses émissions de gaz à effet de serre pour la période 2008-2012. Ainsi, la France doit limiter ses émissions annuelles à 564 millions de tonnes équivalent CO₂ (MteqCO₂/an). Selon l'inventaire 2006 du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, la France émet environ 541 MteqCO₂ par an. Actuellement, la France se situe donc en deçà du plafond fixé par le protocole de Kyoto. Mais, quoiqu'il en soit, les efforts en vue de réduire ces émissions en GES doivent se poursuivre. Ces derniers doivent porter sur une meilleure gestion de l'énergie, une diversification des sources énergétiques et une amélioration de l'efficacité des procédés industriels de traitement des fumées. En effet, les secteurs de l'industrie et de l'énergie sont responsables à eux seuls de plus d'un tiers (33,4 %) des émissions de CO₂ (figure 1). Des procédés de traitement doivent être mis en place, notamment au niveau de sources fixes concentrées en CO₂ comme les centrales thermiques, les cimenteries ou encore les raffineries.

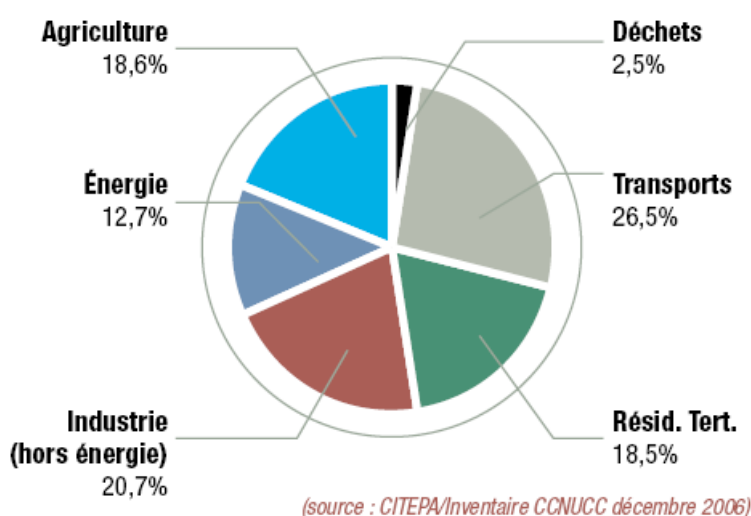


Figure 1. Répartition des émissions de CO₂ en France en 2005 par secteurs.

Le captage du dioxyde de carbone représente l'une des principales voies pouvant limiter, à grande échelle, les émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Cette technologie est déjà maîtrisée dans le cas de la désacidification du gaz naturel et il est possible de l'adapter pour la récupération du CO_2 issu de sources fixes concentrées en gaz.

Le procédé de traitement du dioxyde de carbone consiste à séparer le gaz de ses effluents (étape de captage), à le comprimer puis à le transporter vers un site approprié pour finalement le stocker. L'étape de captage représente environ 70 % du coût total du traitement. C'est donc sur ce point que les efforts doivent porter pour rendre le procédé plus économique et ainsi faciliter son industrialisation. Le captage du CO_2 est généralement réalisé par absorption chimique et/ou physique. Le solvant utilisé doit être régénérable afin de pouvoir mettre au point des processus d'absorption et désorption fonctionnant en cycles. Les fumées à traiter sont injectées dans une colonne d'absorption où le CO_2 réagit avec l'absorbant au niveau de l'interface gaz/liquide. Le CO_2 est ensuite séparé de l'absorbant par chauffage dans une colonne de régénération. L'énergie nécessaire pour effectuer la séparation est directement liée à l'enthalpie de dissolution du gaz dans l'absorbant. Les études sur le captage doivent, entre autre, porter sur la recherche de nouveaux solvants nécessitant une énergie de régénération plus faible et une grande capacité d'absorption.

Actuellement, les alcanolamines en solution aqueuse sont les solvants chimiques les plus utilisés pour capter le CO_2 . Le captage du gaz par une amine combine dans ce cas des réactions acido-basiques réversibles et une dissolution physique du CO_2 . La séparation du CO_2 de la solution absorbante est ensuite possible grâce au caractère réversible des réactions chimiques. Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est intéressant de développer des modèles théoriques représentant les systèmes $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-amine}\}$. Ces modèles doivent permettre l'estimation des grandeurs physico-chimiques comme le taux d'absorption du CO_2 dans l'amine et l'enthalpie de dissolution associée. La plupart des modèles thermodynamiques de la littérature sont développés pour corrélérer et prédire les équilibres liquide-vapeur. Il existe des modèles simples qui considèrent le système comme idéal. Le modèle peut encore être simplifié en résumant la dissolution du gaz dans la solution en une seule réaction chimique globale. Pour estimer l'enthalpie de dissolution à partir de tels modèles, celle-ci doit être considérée comme indépendante de la température, de la pression et de la composition en amine. Les modèles thermodynamiques rigoureux considèrent le

système comme non idéal. Ils sont basés sur un système d'équations qui décrit chaque équilibre chimique et la dissolution physique du CO₂ dans la solution. Ces modèles prennent en compte l'influence de la température, de la pression et de la composition en amine dans le calcul de l'enthalpie de dissolution.

L'objectif de cette thèse est d'effectuer une étude de l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'alcanolamine. Nous avons réalisé des mesures expérimentales d'enthalpie dans différentes solutions aqueuses d'amine en fonction de la température et de la pression, et utilisé deux modèles thermodynamiques pour en estimer la valeur à partir de données de solubilité.

Cinq amines ont été choisies: la 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), la MonoEthanolAmine (MEA), la DiEthanolAmine (DEA), la TriEthanolAmine (TEA) et la MethylDiEthanolAmine (MDEA). Ce sont des amines classiques pour lesquelles il existe un certain nombre de données d'équilibre liquide vapeur dans la littérature. Nous avons choisi deux amines primaires (AMP, MEA), une secondaire (DEA) et deux tertiaires (MDEA, TEA) afin d'étudier l'influence du degré de substitution et l'encombrement stérique de l'amine sur l'enthalpie de dissolution du gaz.

Les expériences ont été menées à l'aide d'une technique calorimétrique à écoulement développée au Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires (TIM FRE 3099). Cette technique permet de mesurer les enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution absorbante en fonction du taux de charge α (moles de gaz par mole d'amine) à température et pression constante. Ces mesures sont réalisées pour des taux de charge allant des faibles dissolutions ($\alpha = 0,1$) jusqu'à la saturation de la solution. La technique permet la détermination simultanée des limites de solubilité.

Les enthalpies de dissolution du CO₂ ont été mesurées à 322,5 K et à 372,9 K, pour deux fractions massiques en amine (15 mass.% et 30 mass.%) et pour des pressions comprises entre 0,2 MPa et 5 MPa. Ce domaine expérimental a été choisi parce qu'il correspond aux conditions d'application des procédés industriels.

Nous avons testé la capacité à prédire l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans les solutions étudiées de deux modèles thermodynamiques. Nous avons tout d'abord utilisé le modèle simple de Posey, qui ne tient pas compte de la non idéalité des phases et dans lequel, la dissolution du CO₂ est caractérisée par une seule réaction globale. Nous avons ensuite utilisé un modèle thermodynamique rigoureux avec une approche γ - ϕ pour représenter les équilibres

liquide-vapeur. Les coefficients d'activité γ sont calculés avec un modèle de Pitzer modifié qui prend en compte les interactions entre ions et molécules. Les paramètres d'interactions utilisés dans le calcul des coefficients d'activité sont ajustés à partir de données de solubilité sélectionnées dans la littérature. Les coefficients de fugacité ϕ sont calculés à partir d'une équation du viriel tronquée. Après avoir ajusté le modèle sur les données de solubilité, les enthalpies de dissolution sont calculées à l'aide des équations classiques de thermodynamique, en utilisant les constantes d'équilibre des réactions chimiques et la constante de Henry pour la dissolution physique disponibles dans la littérature.

L'ajustement du modèle repose sur une base de données complète établie par une analyse bibliographique préliminaire des systèmes $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-amine}\}$ étudiés. L'une des originalités de ce travail est que nous n'avons pas utilisé nos données enthalpiques pour ajuster le modèle. Pour le calcul de l'enthalpie de dissolution, nous avons testé l'influence des différentes constantes d'équilibre disponibles dans la littérature pour une même réaction chimique.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique des systèmes $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-amine}\}$. Elle comprend la présentation des mécanismes de réaction entre le dioxyde de carbone et les amines, la synthèse des données enthalpiques et de solubilité disponibles dans la littérature, ainsi que la description de plusieurs modèles thermodynamiques.

Dans le deuxième chapitre, les techniques expérimentales utilisées, et plus particulièrement la calorimétrie à écoulement, sont décrites. Une étude systématique des incertitudes expérimentales permet d'apprécier la qualité de nos mesures.

Dans le troisième chapitre, nos mesures expérimentales sur l'enthalpie de dissolution et la limite de solubilité du dioxyde de carbone dans les différentes solutions sont présentées en fonction de la température, de la pression et de la composition en amine. Ces résultats sont comparés avec des valeurs de la littérature, lorsque celles-ci sont disponibles.

Dans le quatrième chapitre, le développement des deux modèles thermodynamiques, l'un simple et le second rigoureux, est détaillé. Les enthalpies de dissolution du CO_2 obtenues en utilisant ces deux modèles sont présentées et comparées avec nos données expérimentales.

Le dernier chapitre est consacré à une discussion générale sur l'enthalpie de dissolution du CO_2 dans les solutions aqueuses d'amine. Notamment, l'influence du degré de

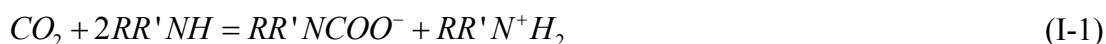
substitution de l'amine, de l'encombrement stérique sur l'atome d'azote et de la formation du carbamate est analysée. L'impact du choix des constantes d'équilibre des réactions chimiques sur le calcul de l'enthalpie est également examiné.

Chapitre I : Etude bibliographique des systèmes {CO₂-H₂O-amine}

Ce chapitre est divisé en trois parties. Tout d'abord, les mécanismes de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine sont décrits. Une synthèse des données enthalpiques et des valeurs de solubilité disponibles dans la littérature pour les systèmes étudiés est ensuite présentée. Les différents modèles utilisés pour caractériser les systèmes {CO₂-H₂O-amine} sont finalement présentés.

I-1 Mécanismes de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine

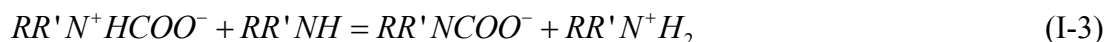
Les amines primaires et secondaires peuvent former un carbamate avec le dioxyde de carbone selon la réaction :



Caplow [1] a proposé le mécanisme réactionnel suivant pour expliquer la formation du carbamate. D'abord, le CO₂ réagit avec une première molécule d'amine pour former un zwitterion intermédiaire :



Puis, le zwitterion réagit avec une seconde molécule d'amine pour former le carbamate :



Si la formation du carbamate était la seule réaction entre le CO₂ et l'amine, l'absorption chimique serait limitée à un taux de charge α (moles de gaz absorbées par mole d'amine) de 0,5 par la stœchiométrie de la réaction (I-1). Or pour toutes les amines, une certaine quantité de carbamate s'hydrolyse selon la réaction (I-4) [2].



La quantité d'amine restituée peut réagir avec le CO₂ et conduire à des taux de charge supérieurs à 0,5. Dans le cas d'un encombrement stérique autour de l'azote, le carbamate est instable et la réaction est alors analogue à celle des amines tertiaires [2].

Pour les amines tertiaires, Barth *et al.* [3] ont proposé un mécanisme réactionnel où elles réagissent avec le dioxyde de carbone et l'eau, selon la réaction :



En considérant la stœchiométrie de cette réaction, l'absorption chimique du CO₂ est limitée à un taux de charge de 1,0. Ce taux de charge plus élevé est, dans la pratique, très intéressant, car plus économique d'un point de vue industriel. Mais la faible vitesse d'absorption dans les solutions d'amine tertiaires limite leur utilisation [4].

Expérimentalement, une absorption du CO₂ supérieure à un taux de charge de 1,0 peut être observée en fonction des conditions de température et de pression étudiées. Ce phénomène est possible si l'on considère une absorption physique combinée à l'absorption chimique.

I-2 Synthèse des données enthalpiques et de solubilité disponibles

Ce chapitre rapporte les enthalpies et les solubilités publiées dans la littérature pour les systèmes ternaires {CO₂-H₂O-amine}. Notons que cette étude bibliographique a été restreinte aux propriétés étudiées pour les amines sélectionnées (AMP, MEA, DEA, TEA et MDEA).

I-2-1 Données enthalpiques

Dans la littérature, il existe très peu de données disponibles sur les enthalpies de dissolution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amine. La plupart de ces données sont des enthalpies estimées à partir des données de solubilité. Très peu d'auteurs ont mesuré directement ces enthalpies de dissolution. Les références de ces enthalpies mesurées sont classées dans le tableau I-1. Nous n'avons pas trouvé de références pour l'AMP et la TEA.

Tableau I-1. Références bibliographiques des données enthalpiques disponibles dans la littérature.

Source	mass. %	T / K	p_{CO_2} / kPa	Er / %*
MEA				
Mathonat <i>et al.</i> [5]	30,0	313 - 393	2000 - 10000	7
Kim et Svendsen [6]	30,0	313 - 393	100 - 300	3
Carson <i>et al.</i> [7]	10,0 - 30,0	298	265	2
DEA				
Helton <i>et al.</i> [8]	20 - 50	300 - 400	87 - 1121	5
Carson <i>et al.</i> [7]	10,0 - 30,0	298	265	2
Oscarson <i>et al.</i> [9]	20,6 - 49,8	300 - 450	90 - 1121	5
MDEA				
Merkley <i>et al.</i> [10]	20,0 - 23,5	298 - 393	1121	5
Oscarson <i>et al.</i> [9]	20,0 - 60,0	289 - 422	156-1466	5
Mathonat <i>et al.</i> [11]	30,0	313 - 393	2000 - 10000	7
Kierzkowska-Pawlak [12]	10,0 - 40,0	293 - 333	100 - 300	2
Carson <i>et al.</i> [7]	10,0 - 30,0	298	265	2

* Er : incertitude donnée par les auteurs

Tous les auteurs mentionnés dans le tableau I-1 ont mesuré les enthalpies à l'aide de méthodes calorimétriques. Mathonat *et al.* [5,11] utilisent la technique développée au laboratoire. Les mesures se font en écoulement avec une détection flux métrique de la chaleur d'absorption. Kim et Svendsen [6], Carson *et al.* [7] et Kierzkowska-Pawlak [12] ont réalisé leurs mesures à l'aide de calorimètres à réaction utilisant la compensation de puissance. Oscarson *et al.* [9], Merkley *et al.* [10] et Helton *et al.* [8] utilisent une technique développée à l'université Brigham Young. Les mesures sont réalisées en écoulement avec une détection de type "compensation de puissance".

Le dispositif expérimental de Mathonat *et al.* [5,11] permet des mesures à des températures comprises entre 298 K et 573 K et des pressions allant jusqu'à 40 MPa. Celui de Kim et Svendsen [6] permet de travailler entre 253 K et 473 K et sur une gamme de pressions comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa. Le dispositif utilisé par Carson *et al.* [7] permet de mesurer des enthalpies pour des températures inférieures à 313 K et des pressions allant

jusqu'à 0,3 MPa. Les dispositifs expérimentaux de Helton *et al.* [8], Merkley *et al.* [10] et Oscarson *et al.* [9] permettent de balayer une gamme de températures comprise entre 250 K et 675 K et une gamme de pressions comprise entre 0,4 MPa et 50 MPa.

Mathonat *et al.* [5,11] ont mesuré des enthalpies pour deux solutions différentes d'amine, (la MEA et la MDEA). Leurs résultats s'étendent sur une large gamme de pression (jusqu'à 10 MPa).

Les résultats obtenus par Kim et Svendsen [6] (MEA) et par Kierzkowska-Pawlak [12] (MDEA) sont les plus récemment publiés. Leurs mesures ont été réalisées à faible pression, proches de la pression atmosphérique. Carson *et al.* [7] ont étudié les trois amines présentées dans le tableau I-1. Leur étude a été réalisée à une seule température (298 K). Le groupe de recherche de Brigham Young University (Helton *et al.* [8], Oscarson *et al.* [9], Merkley *et al.* [10]) a étudié l'enthalpie de dissolution du CO₂ pour deux solutions différentes d'amine, la DEA et la MDEA. Leurs résultats couvrent une plus large gamme de température et un domaine de pression jusqu'à 1,1 MPa.

Les données de la littérature, présentées dans le troisième chapitre, seront utilisées dans l'étude générale d'influence de la température, de la pression et de la composition de la solution absorbante sur l'enthalpie de dissolution du CO₂. Compte tenu du recouvrement des différents domaines d'étude, une comparaison directe avec nos mesures sera difficile.

I-2-2 Données de solubilité

La technique expérimentale utilisée au cours de ce travail permet d'estimer indirectement les solubilités de gaz dans la solution à partir des données enthalpiques. Une recherche bibliographique des valeurs de solubilité disponibles dans la littérature a été réalisée dans le but de valider nos résultats. L'étude porte uniquement sur les solubilités du CO₂ dans les solutions aqueuses d'AMP, de MDEA, de MEA, de DEA et de TEA. Ces données sont présentées dans les tableaux I-2 à I-6. Dans la littérature, les données de solubilité sont le plus souvent exprimées en taux de charge α (moles de CO₂ / mole amine) en fonction de la

pression partielle d'équilibre en CO₂ pour une température et une composition en amine données. Nos valeurs de solubilité sont déterminées pour une pression totale à l'équilibre (pression dans la cellule de mélange). Pour pouvoir comparer directement nos valeurs de solubilité à celles issues de la littérature, nous avons dû convertir les pressions partielles en pressions totales. La pression totale est calculée comme étant la somme de la pression partielle de CO₂ et de la pression de vapeur saturante de l'eau. La pression de vapeur saturante de l'eau est calculée à l'aide de l'équation de Saul et Wagner [13]. On néglige la pression de vapeur saturante de l'amine.

Dans les tableaux I-2 à I-6, les compositions sont données en molarité, en molalité ou en fraction massique ; ces concentrations sont respectivement symbolisées par les exposants (a), (b) et (c). p représente la pression totale du système et p_{CO_2} la pression partielle en CO₂.

Tableau I-2. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-AMP}.

Source	Composition	T / K	$p_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	p / kPa	Er / %
Roberts et Mather [14]	2,00 - 3,00 ^(a)	313 - 343	2 - 6000		3
Teng et Mather [15]	3,43 ^(a)	323	4 - 5650		3
Teng et Mather [16]	2,00 ^(a)	313 - 343	0,2 - 5279	435-5307	3
Tontiwachwuthikul <i>et al.</i> [17]	2,00 - 3,00 ^(a)	293 - 353	1 - 100		6
Li et Chang [18]	30,0 ^(c)	313 - 373	1,1 - 197		3
Haji-Sulaiman <i>et al.</i> [19]	2,00 ^(a)	303 - 353	0,5 - 34,1		12
Jane et Li [20]	2,00 ^(a)	313	1,5 - 159		5
Silkenbäumer <i>et al.</i> [21]	2,43 - 6,48 ^(b)	313 - 333		7,3-2743	3
Kundu <i>et al.</i> [22]	2,00 - 3,40 ^(a)	303 - 323	1 - 100		2

Tableau I-3. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-MDEA}.

Source	Composition	<i>T</i> / K	<i>p</i> _{CO₂} / kPa	<i>p</i> / kPa	Er / %
Jou <i>et al.</i> [4]	2,00 - 4,28 ^(a)	298 - 393	0,001 - 6630		?
Merkley <i>et al.</i> [10]	20,0 - 23,5 ^(b)	298 - 393	1121		5
Chakma et Meisen [23]	1,69 - 4,28 ^(a)	373 - 473	103 - 4930		14
Austgen et Rochelle [24]	2,00 - 4,28 ^(a)	313	0,0056 - 93,6		?
Shen et Li [25]	30 ^(b)	313 - 373	1,1 - 1979		12
Jou <i>et al.</i> [26]	35 ^(b)	313 - 373	0,963 - 236		3
Dawodu et Meisen [27]	4,28 ^(a)	373 - 393	162 - 3832		14
Oscarson <i>et al.</i> [9]	20,0 - 60,0 ^(b)	289 - 422	22 - 6164	27 - 6331	5
Kuranov <i>et al.</i> [28]	1,9493 - 1,9938 ^(c)	313 - 413	73,5 - 5036,7		3
Xu <i>et al.</i> [29]	1,72 - 6,85 ^(a)	328 - 363	137,5 - 808,5		?
Mathonat <i>et al.</i> [11]	30 ^(b)	313 - 393		2000 - 10000	7
Rho <i>et al.</i> [30]	5 - 75 ^(b)	323 - 373	0,775 - 268,3		5
Silkenbäumer <i>et al.</i> [21]	2,632 ^(c)	313		12 - 4080	2
Baek et Yoon [31]	30 ^(b)	313	1,02 - 1916		3
Rogers <i>et al.</i> [32]	23 - 50 ^(b)	313	0,00007 - 1,0018		6
Xu <i>et al.</i> [33]	3,04 - 4,28 ^(a)	313 - 373	0,876 - 1013		?
Liu <i>et al.</i> [34]	3,5 ^(a)	303 - 363	18,32 - 353,1		?
Lemoine <i>et al.</i> [35]	23,63 ^(b)	298	0,02 - 1,636		5
Pacheco <i>et al.</i> [36]	35 - 50 ^(b)	298 - 373	73 - 738		?
Kamps <i>et al.</i> [37]	3,954 - 7,994 ^(c)	313 - 353	176,5 - 7565		4
Park et Sandall [38]	50 ^(b)	298 - 373	0,78 - 140,40		10
Kierzkowska-Pawlak [12]	10 - 30 ^(b)	293 - 333	100 - 300		3
Bishnoi et Rochelle [39]	4,28 ^(a)	313	0,108 - 0,730		?
Sidi-Boumedine <i>et al.</i> [40]	25,73 - 46,88 ^(b)	298 - 348		2,7 - 4559,5	2
Ali et Aroua [41]	2 ^(a)	313 - 353	0,06 - 95,61		2
Kundu et Bandyopadhyay [42]	23,8 - 30,0 ^(b)	303 - 323	1		3
Benamor et Aroua [43]	2 - 4 ^(a)	303 - 323	0,1 - 98,2		5
Ma'mun <i>et al.</i> [44]	50 ^(b)	328 - 358	65,75 - 813,4		2
Jenab <i>et al.</i> [45]	2,0 - 2,5 ^(a)	298 - 343	101 - 2320		4
Huttenhuis <i>et al.</i> [46]	35 - 50 ^(b)	283 - 298	0,054 - 986,80	6,9 - 69	?

Tableau I-4. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-MEA}.

Source	Composition	<i>T</i> / K	<i>p</i> _{CO2} / kPa	<i>p</i> / kPa	Er / %
Mason et Dodge [47]	0,5 - 12,5 ^(c)	273 - 348	1,32 - 100		2
Jones <i>et al.</i> [48]	15,3 ^(b)	313 - 413	0,0027 - 930,1		0,5
Lee <i>et al.</i> [49]	2,5 - 5,0 ^(c)	313 - 373	1,1523 - 6621,24		3
Lee <i>et al.</i> [50]	1,0 - 5,0 ^(c)	298 - 393	0,1 - 10000		4
Lawson et Garst [51]	15,2 ^(b)	313 - 413	1,32 - 2750		9
Isaacs <i>et al.</i> [52]	2,5 ^(a)	353 - 373	0,0066 - 1,75		15
Austgen et Rochelle [24]	2,5 ^(a)	313 - 353	0,0934 - 228,7		?
Shen et Li [25]	15,3 - 30,0 ^(b)	313 - 373	1,1 - 2550		12
Dawodu et Meisen [27]	4,2 ^(a)	373	455 - 3863		13,5
Jou <i>et al.</i> [53]	30,0 ^(b)	273 - 423	0,0012 - 19954	200 - 20000	3
Song <i>et al.</i> [54]	15,3 ^(b)	313	3,1 - 2359		12
Jane et Li [20]	2,5 ^(a)	353		3,57 - 121,8	5
Mathonat <i>et al.</i> [5]	30,0 ^(b)	313 - 393	5000 - 20000		7
Ma'mun <i>et al.</i> [44]	30,0 ^(b)	393	7,354 - 191,9		2

Tableau I-5. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-DEA}.

Source	Composition	<i>T</i> / K	<i>p</i> _{CO2} / kPa	<i>p</i> / kPa	Er / %
Lee <i>et al.</i> [55]	0,5 - 8,0 ^(a)	273 - 413	0,69 - 6900		5
Oyevaar <i>et al.</i> [56]	0,984 - 2,463 ^(a)	298	1,844 - 14,8		5
Kennard et Meisen [57]	10,0 - 30,0 ^(c)	373 - 478	73,1 - 3746,7	165,5 - 4137,0	10
Dawodu et Meisen [27]	4,2 ^(a)	373	455 - 3863		13,5
Lal <i>et al.</i> [58]	2,0 ^(a)	313 - 373	0,0026 - 3,336		15
Otto <i>et al.</i> [59]	3,0 - 4,0 ^(a)	298 - 403	0,001 - 5000		?
Lawson et Garst [51]	25,0 ^(c)	311 - 394	1,974 - 4315,79		9
Mason et Dodge [47]	0,5 - 8,3 ^(a)	273 - 348	1,32 - 100		2
Sidi-Boumedine <i>et al.</i> [40]	41,78 ^(c)	298 - 348	2,46 - 4662,7		2
Seo et Hong [60]	30,0 ^(c)	313 - 353	4,85 - 357,3		3
Benamor et Aroua [43]	2,0 - 4,0 ^(a)	303 - 323	0,1 - 104,7		2
Haji-Sulaiman <i>et al.</i> [61]	2,0 - 4,0 ^(a)	303 - 323	0,1 - 104,7		2
Haji-Sulaiman et Aroua [62]	2,0 ^(a)	301 - 353	5 - 100,3		12

Tableau I-6. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-TEA}.

Source	Composition	T / K	p_{CO_2} / kPa	Er / %
Jou <i>et al.</i> [63]	2,0 - 5,0 ^(a)	298 - 398	0,01 - 6360	?
Mason et Dodge [47]	0,5 - 5,0 ^(a)	273 - 348	1,32 - 100	2
Shneerson et Leibush [64]	0,5 - 3,5 ^(a)	323	0,04 - 49	?
Lyudkovskaya et Leibush [65]	0,5 - 5,0 ^(a)	300 - 333	255 - 4124	?
Van den Berg [66]	0,1 - 1,0 ^(a)	276	0,1 - 9,3	?

Deux méthodes sont généralement utilisées pour déterminer les solubilités de gaz dans un liquide : la méthode APL (analyse de la phase fluide) et la méthode pVT .

Pour la première méthode (APL), les fluides sont mélangés dans une cellule de mélange haute pression à T et p constantes. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, un échantillon est prélevé. La phase liquide et/ou la phase vapeur sont ensuite analysées par différentes méthodes (titration volumique ou gravimétrique, analyse chromatographique, spectroscopique, etc...). Dans la seconde méthode (pVT), les fluides sont mélangés dans une cellule haute pression thermostatée. Les quantités exactes de chaque constituant du mélange doivent être parfaitement connues ainsi que le volume total de la cellule de mélange. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la mesure de la température et la pression totale d'équilibre permet de calculer la solubilité du gaz.

Il est rare que les études soient réalisées exactement dans les mêmes conditions de température, pression et composition d'amine que celles de ce travail. Quand cela est possible, les valeurs de la littérature seront comparées avec nos résultats. Quand les données de la littérature sont obtenues pour des conditions expérimentales proches des nôtres, elles ne seront utilisées que pour vérifier la cohérence de nos résultats.

I-3 Modèles utilisés pour représenter les systèmes {CO₂-eau-amine}

Plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés pour les systèmes {CO₂-eau-amine}. Ils se classent en deux catégories : les modèles simples et les modèles rigoureux.

I-3-1 Modèles simples

En 1976, Kent et Eisenberg [67] ont mis au point un modèle pour décrire les données d'équilibre liquide-vapeur (VLE) pour les systèmes {CO₂-eau-MEA} et {CO₂-eau-DEA}. Dans leur modèle, le système est considéré comme idéal ($\gamma = 1$ et $\phi = 1$). Cinq réactions chimiques et un équilibre physique décrivent la dissolution du CO₂.

Déprotonation de l'amine :



Formation du carbamate :



Formation de l'hydrogencarbonate :



Ionisation de l'eau :



Formation du carbonate :



Equilibre liquide-vapeur du CO₂:



Les constantes de réactions des équations (I-12) à (I-17) sont exprimées en fonction de la température (équation (I-18)) :

$$\ln K_i = \lambda_{i,1} + \lambda_{i,2} / T + \lambda_{i,3} / T^2 + \lambda_{i,4} / T^3 + \lambda_{i,5} / T^4 \quad (I-18)$$

où K_i , est la constante d'équilibre de réaction i , et, $\lambda_{i,1}$, $\lambda_{i,2}$, $\lambda_{i,3}$, $\lambda_{i,4}$ et $\lambda_{i,5}$ sont les coefficients de corrélations. La température T est exprimée en Rankin.

Les paramètres $\lambda_{i,k}$ de l'équation (I-18) pour la protonation de l'amine (I-12) et la formation du carbamate (I-13) sont considéré comme des paramètres à ajuster sur les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur des systèmes {CO₂-H₂O-amine}. Les paramètres $q_{i,k}$ utilisés pour calculer les autres constantes de réaction (I-14 à I-17) sont issus de la littérature.

Ce modèle à été ajusté par les auteurs sur une large gamme de températures et de compositions en amine. Kent et Eisenberg [67] ont développé le modèle entre 298 K et 413 K pour des compositions en MEA comprises entre 3,06 mass.% et 58,10 mass.%, et pour des compositions en DEA comprises entre 5,26 mass.% et 84,00 mass.%.

Il existe un certain nombre de déclinaisons de ce modèle. Park *et al.* [68] ont adapté le modèle pour des mélanges d'amines. D'autres groupes comme celui de Posey *et al.* [69] et celui Gabrielsen *et al.* [70] l'ont simplifié en ramenant la dissolution du CO₂ à une seule réaction chimique. Nous avons utilisé le modèle modifié par Posey; il sera plus particulièrement décrit dans le quatrième chapitre.

I-3-2 Modèles thermodynamiques rigoureux

Les modèles plus rigoureux qui prennent en compte la non-idéalité du système sont basés sur un système d'équations comprenant les équilibres chimiques et physiques, le bilan de la matière et l'électroneutralité. Différentes approches sont utilisées pour représenter la non-idéalité des phases liquide et vapeur. Nous nous sommes limités aux approches où la non-idéalité de la phase vapeur est représentée par une équation d'état et celle de la phase liquide, par un modèle de coefficient d'activité γ . Parmi ces modèles on peut citer en exemples celui de Deshmuk et Mather [71], celui d'Oscarson *et al.* [9], celui d'Austgen *et al.* [72], celui de Li et Mather [73], celui de Kuranov *et al.* [28], celui de Silkenbaumer *et al.* [21] et celui de Blanchon le Bouhelec *et al.* [74]. Ces modèles se distinguent par le choix de l'équation d'état et du modèle de coefficient d'activité.

Concernant l'équation d'état, Blanchon le Bouhelec *et al.* [74], Oscarson *et al.* [9] et Deshmuk et Mather [71] ont utilisé l'équation de Peng-Robinson [75], Austgen *et al.* [72]

l'équation de Redlich-Kwong [76], Li et Mather [73] l'équation de Soave-Redlich-Kwong [77]. Kuranov *et al.* [28] et Silkenbaümer *et al.* [21] ont choisi d'utiliser une équation du viriel.

Pour le modèle de coefficients d'activité, Deshmuk et Mather [71] ont utilisé un modèle étendu de Debye-Hückel [78]; Blanchon le Bouhelec *et al.* [74] et Austgen *et al.* [72] ont utilisé le modèle Non Random-Two Liquids (NRTL) [79]; Oscarson *et al.* [9] ont utilisé un modèle de Pitzer modifié par Edwards [80]; Li et Mather [73], Kuranov *et al.* [28] et Silkenbaümer *et al.* [21] ont utilisé le modèle de Clegg-Pitzer [81].

Les paramètres de ces modèles sont ajustés sur des données d'équilibres liquide-vapeur. Ces modèles sont généralement utilisés pour la prédiction de données d'équilibres liquide-vapeur.

A partir de ces modèles, il est possible d'estimer l'enthalpie de dissolution du CO₂. Par exemple, Blanchon le Bouhelec *et al.* [74] ont calculé cette enthalpie dans des solutions aqueuses de MEA, de DEA et de MDEA. Oscarson *et al.* [9] ont corrélé simultanément les solubilités et les enthalpies de dissolution du CO₂ dans les solutions d'amine.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La technique utilisée est une technique calorimétrique à écoulement (figure II-1) qui a été développée au laboratoire [82].

Les expériences consistent à mesurer l'effet thermique associé à la dissolution du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'amine. Les mesures sont réalisées à température et à pression constante. Les chaleurs d'absorption sont mesurées à l'aide d'un calorimètre de type Calvet (SETARAM C-80) à détection fluxmétrique différentielle. Un système d'écoulement adapté au calorimètre permet d'effectuer ces mesures en mode dynamique. Le circuit d'écoulement comprend des pompes, une unité de mélange développée au laboratoire, ainsi que plusieurs éléments de thermorégulation.

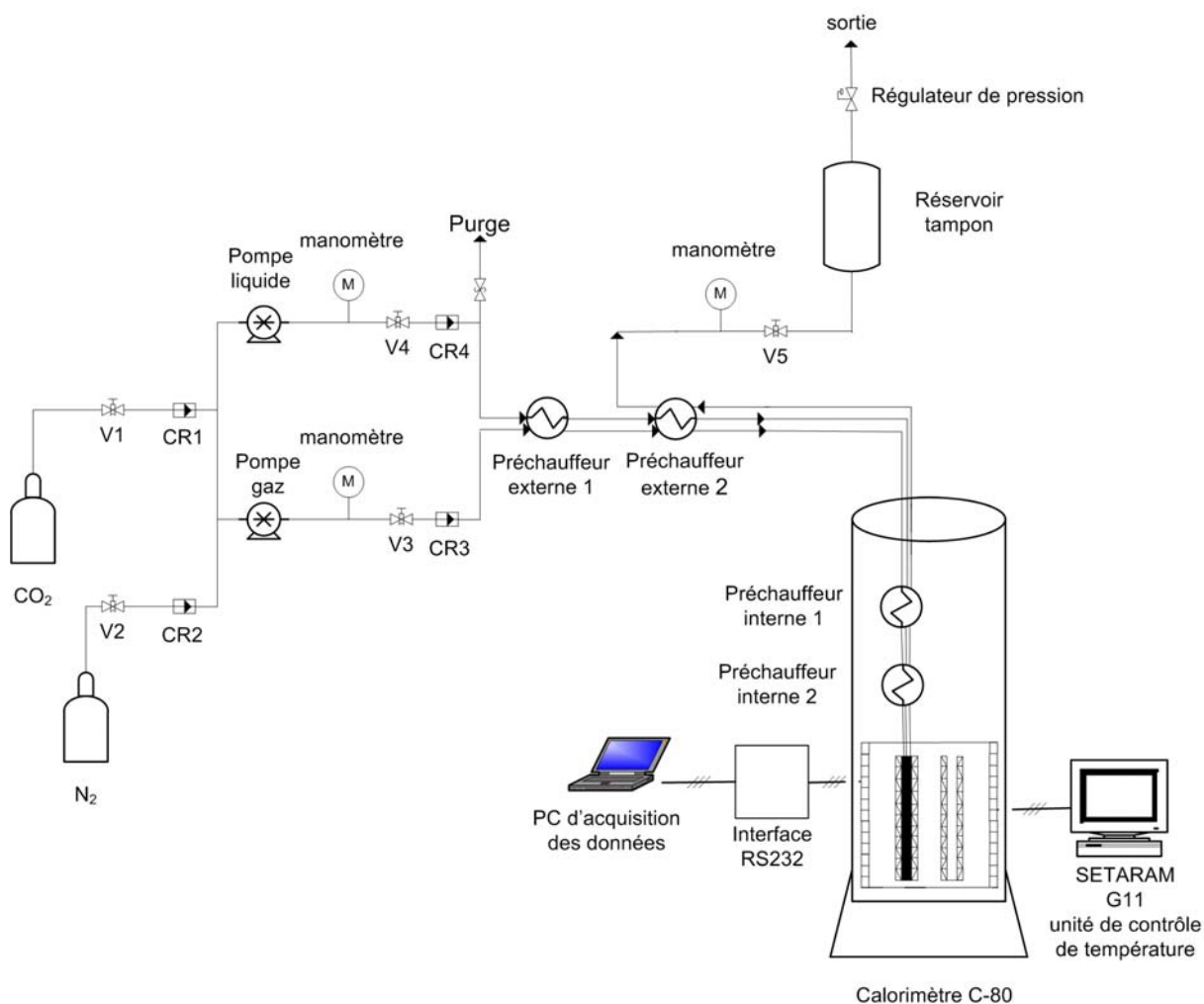


Figure II-1. Dispositif expérimental de calorimétrie à écoulement (V, vanne; CR, clapet anti-retour).

II-1 Dispositif calorimétrique

II-1-1 Le calorimètre

Le calorimètre est un appareil commercial SETARAM C-80 différentiel à échange de chaleur basé sur le principe Calvet permettant de travailler de 298 K à 573 K. Il est de forme cylindrique vertical (50 cm de hauteur, 22 cm de largeur) et repose sur un socle rectangulaire. La partie la plus importante du calorimètre est appelée bloc calorimétrique (figure II-2). La température du bloc est ajustée par un contrôleur G11 SETARAM. La température est mesurée par une sonde de platine (Pt) 200 Ω d'une précision de 0,01 K; elle est maintenue constante à $\pm 0,05$ K durant toute l'expérience à l'aide du contrôleur de température.

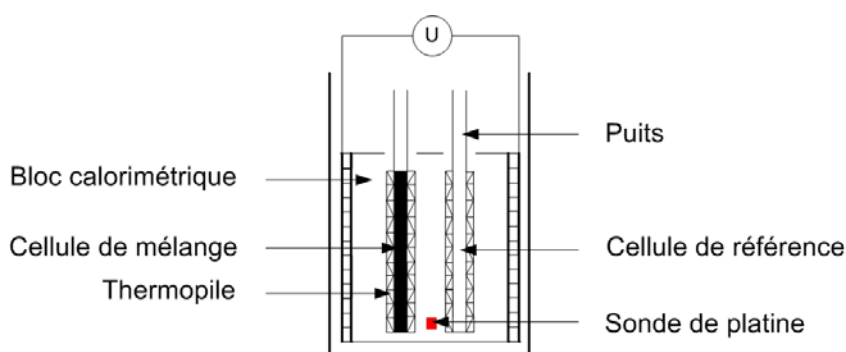


Figure II-2. Bloc calorimétrique et système de détection.

Au centre du bloc calorimétrique se trouvent deux puits identiques (diamètre 17 mm, profondeur 120 mm) pouvant accueillir deux cellules calorimétriques ; l'une servant à la mesure et l'autre servant de référence. Des fluxmètres sont utilisés pour mesurer la puissance thermique échangée entre les cellules et le bloc calorimétrique. Les fluxmètres, appelés aussi thermopiles sont constitués de 162 thermocouples. Les thermocouples sont connectés entre les puits et le bloc, couvrant les deux tiers inférieurs de chacun des puits sur une longueur de 80 mm. Les deux thermopiles sont connectées de façon différentielle, permettant ainsi d'éliminer l'influence d'éventuelles perturbations extérieures. La mesure est une force électromotrice directement proportionnelle à l'effet thermique échangé entre les cellules et le bloc. La force

électromotrice est amplifiée puis lue à l'aide d'un multimètre Metrix ITT avec une précision de $\pm 0,01$ %. Le multimètre est relié à un micro-ordinateur par un convertisseur d'interface IEEE488 - RS232. La force électromotrice est alors enregistrée en fonction du temps en utilisant un programme d'acquisition.

II-1-2 Circuit d'écoulement

Les expériences sont réalisées en mode dynamique. Le circuit d'écoulement est constitué de tubes en acier inoxydable de diamètre extérieur 1,6 mm ; l'épaisseur des parois est de 0,3 mm. Les fluides CO_2 et solution sont injectés dans le circuit par l'intermédiaire de deux micro-pompes à piston modèle Isco 100 DM (tableau II-1). Les pompes sont munies d'un système de programmation et de visualisation des débits ainsi que d'un système d'arrêt en cas de surpression. Les pompes sont thermorégulées à $(298,15 \pm 0,03)$ K par un cryostat à circulation d'eau Fisher Scientific (modèle Polystat 36+R).

Tableau II-1. Caractéristiques de la pompe Isco 100 DM.

Modèle	Isco100 DM
Gamme des débits	$0,01 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ - $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Incertitude sur les débits	$\pm 0,3$ %
Contenance	102,93 mL
Gamme de pression	$< 68,94$ MPa
Incertitude sur la pression	2 %
Gamme de température	273 K - 313 K

Le circuit d'écoulement est thermo-régulé à l'aide de quatre préchauffeurs placés en amont de la cellule de mesure afin d'assurer la mise en température des deux fluides avant leur mélange. Les préchauffeurs sont constitués d'un bloc métallique équipé d'une sonde de température type Pt 100 Ω et d'un élément chauffant. La régulation est assurée par un contrôleur PID dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Caractéristiques des régulateurs PID.

Modèle	RKC CB 100	Chino DB 500	Fluke Hart Scientific 2200
Incertitude	0,2 %	0,2 %	$\pm 0,015$ K
Précision	0,1 K	0,1 K	0,01 K
Gamme de température	273 K - 673 K	273 K - 673 K	173 K - 1073 K

Les deux premiers préchauffeurs (figure II-3) sont placés à l'extérieur du calorimètre. Ils sont constitués d'une pièce en laiton cylindrique (150 mm de longueur et 15 mm de diamètre) où sont insérés en vis à vis un élément chauffant et une sonde Pt 100 Ω . Les tubes d'entrées sont enroulés en spirales autour des préchauffeurs. La sonde à résistance de platine et l'élément chauffant sont reliés à un contrôleur PID (RKC CB 100) qui assure une régulation de température au dixième de degré.

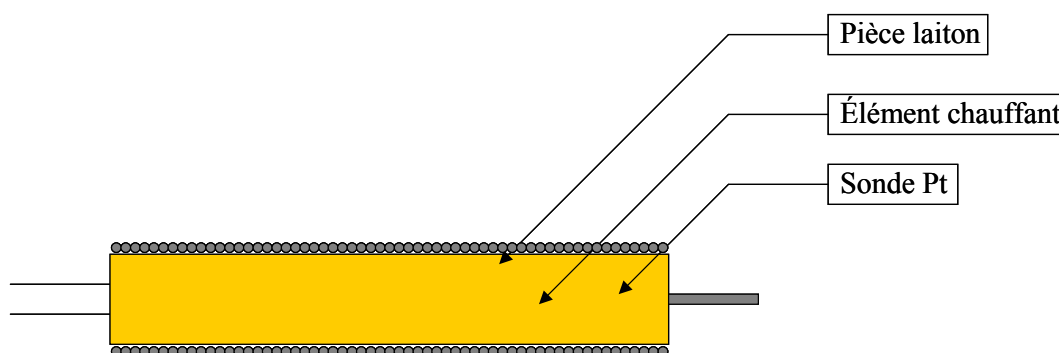


Figure II-3. Préchauffeurs extérieurs.

Les deux préchauffeurs suivants (figure II-4) sont situés à l'intérieur du calorimètre, avant l'unité de mélange. Ils sont constitués d'une pièce cylindrique métallique (150 mm de longueur et 15 mm de diamètre). Les deux tubes d'entrées et le tube de sortie passent à travers une rainure creusée dans le préchauffeur, où sont insérés l'élément chauffant et une sonde Pt 100 Ω (figure II-4). La température de chaque préchauffeur est contrôlée par un contrôleur PID (modèle Chino DB 500, précision 0,1 K pour le premier et modèle Fluke Hart Scientific 2200, précision 0,01 K pour le second). Afin de gagner en sensibilité, la sonde Pt 100 Ω du premier préchauffeur interne est montée en série sur un pont de Wheatstone, dont la résistance variable est ajustée à l'aide d'une boîte à décade. La tension de déséquilibre du pont, envoyée au régulateur PID Chino DB 500 via l'entrée thermocouple, permet ainsi de réguler la

température à quelques centièmes de degré. Le PID Fluke Hart Scientific 2200 permet directement une régulation de la température au centième de degré.

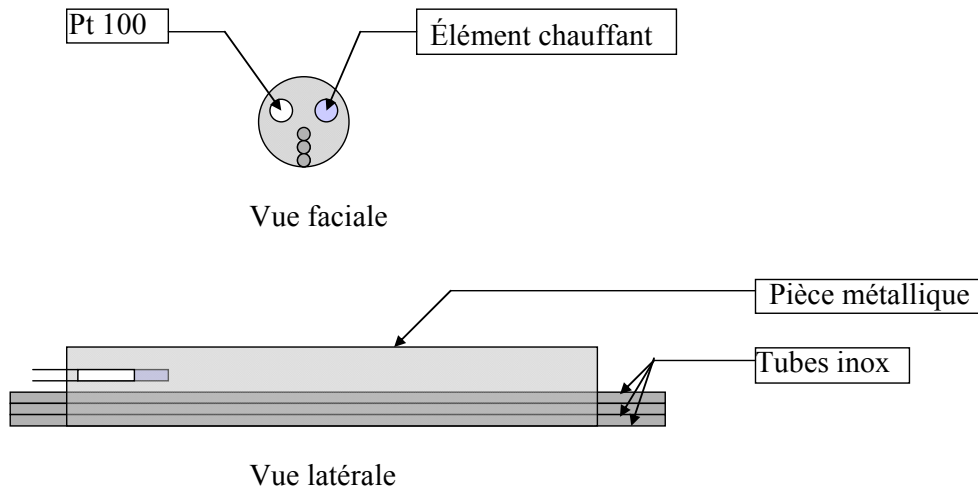


Figure II-4. Préchauffeurs intérieurs.

L'unité de mélange ou cellule de mélange (figure II-5) a été développée au laboratoire. Elle est constituée d'un circuit de tubes 1,6 mm de diamètre extérieur. (1/16 inch) en HASTELLOY C22. Les deux tubes d'entrées des fluides sont brasés à l'argent sur une pièce en laiton qui tient lieu de point de mélange (M). A l'autre extrémité de cette pièce est brasé le tube de sortie du mélange de mêmes dimensions. Ce tube d'environ 2000 mm est enroulé en spires de diamètre 16 mm sur une hauteur de 75 mm (figure II-5).

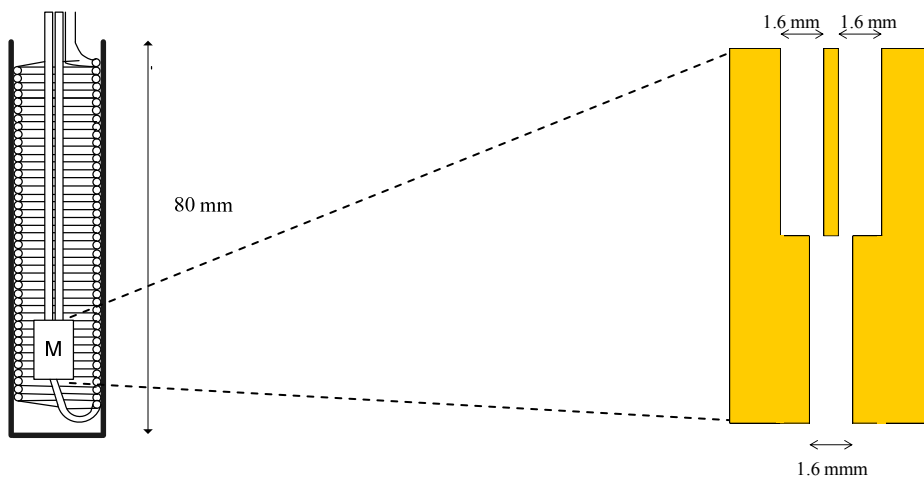


Figure II-5. Cellule de mélange et point de mélange (M).

L'enroulement est inséré dans une douille calorimétrique : l'ensemble constitue la cellule de mélange. Une douille calorimétrique vide est insérée dans le puits de référence.

La pression est maintenue constante dans l'ensemble de la ligne d'écoulement grâce à un régulateur de pression Swagelok (tableau II-3) placé en fin de ligne. L'adjonction d'un réservoir tampon (1 L) rempli d'azote permet de limiter les fluctuations de pression.

Tableau II-3. Caractéristiques du régulateur de pression.

Modèle	KPB1L0D412P200B0
Gamme de pression	0 MPa - 6,89 MPa
Matériau	Acier inoxydable 316 SS
Manomètre	0 MPa - 10 MPa

La pression est lue par trois manomètres Druck DPI 280 series (tableau II-4). Les deux premiers sont placés en sortie des pompes hautes pressions, le dernier se situe en fin de ligne juste avant le réservoir tampon.

Tableau II-4. Caractéristiques du manomètre Druck DPI 280 series.

Sensibilité	0 V - 10 V
Gamme de pression	0 MPa - 10 MPa
Incertitude	1 % pleine échelle
Matériau	Acier inoxydable
Gamme de température	273 K - 323 K

II-1-3 Protocole expérimental

Les chaleurs d'absorption du dioxyde de carbone dans les solutions d'amine sont déterminées à partir du signal électrique délivré par les thermopiles du calorimètre. Ces chaleurs d'absorption sont mesurées à température et à pression constantes en fonction du taux de charge α (moles CO_2 / mole amine). Les différents taux de charge sont obtenus en faisant varier les débits relatifs des fluides. Lors des expériences, le débit total peut varier de $100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ à $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les expériences consistent à faire circuler tout d'abord le solvant seul dans le circuit. Le signal calorimétrique observé est appelé signal de ligne de base. Les préchauffeurs sont réglés de façon à ce que le signal de ligne de base reste invariant quelque soit le débit. Une fois ce signal stabilisé ($\pm 5 \mu\text{V}$), il est enregistré pendant 20 minutes. Le gaz est ensuite injecté dans le circuit afin de réaliser le mélange. Le mélange entraîne un effet thermique traduit par un signal des thermopiles, qui peut augmenter : effet exothermique, ou diminuer : effet endothermique. Le signal de mélange se stabilise et constitue un "plateau" dont la hauteur par rapport à la ligne de base est fonction du taux de charge (équation II-2). Ce signal est enregistré pendant environ 20 minutes.

L'enthalpie associée au mélange des deux fluides (H_s / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est calculée à l'aide de l'équation (II-1) :

$$H_s = \frac{S_M - S_{LB}}{K \cdot \dot{n}_i} \quad (\text{II-1})$$

où S_M (μV) et S_{LB} (μV) représentent les signaux de mélange et de ligne de base, K ($\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$) la constante de calibration du calorimètre et \dot{n}_i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) le débit molaire des fluides. Lors de la dissolution du CO_2 dans une solution aqueuse d'amine, les enthalpies peuvent être exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de CO_2 ou en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'amine. Les enthalpies seront représentées graphiquement en fonction du taux de charge α (figure II-6). Le taux de charge est défini par l'équation (II-2) :

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{amine}}} \quad (\text{II-2})$$

où \dot{n}_{CO_2} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) représente le débit molaire du CO_2 et \dot{n}_{amine} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) celui de la solution d'amine.

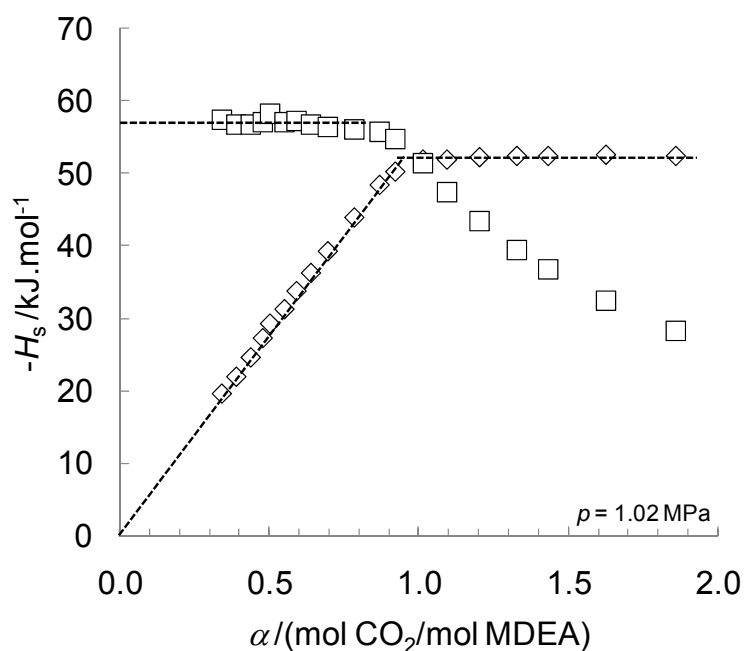


Figure II-6. Enthalpie de dissolution en fonction du taux de charge pour une solution aqueuse de MDEA 30 mass.% à 322,5 K: □ enthalpie de dissolution par mole de CO_2 ($-H_s$ / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO_2)); ◇ enthalpie de dissolution par mole d'amine ($-H_s$ / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de MDEA)); --- courbe de tendance.

La figure II-6 met en évidence deux domaines qui correspondent respectivement à une dissolution totale du CO_2 (solution insaturée), et à une dissolution partielle du CO_2 (solution saturée). L'intersection entre ces deux domaines correspond à la limite de solubilité du gaz dans la solution étudiée. La détermination de cette limite de solubilité est plus évidente quand les enthalpies de dissolution sont exprimées en mole d'amine. Les enthalpies exprimées en kilojoules par mole d'amine (symbolisée par des losanges en figure II-6) augmentent avec α jusqu'à la limite de solubilité du CO_2 dans la solution d'amine. La région saturée correspond à un plateau. Inversement, quand l'enthalpie de dissolution est exprimée en kilojoules par mole de CO_2 (symbolisée par des carrés en figure II-6), on observe un plateau aux faibles taux de charge (solution insaturée). Dans ce domaine, l'enthalpie par mole de CO_2

reste donc constante à l'incertitude expérimentale près. Si l'on considère que ce comportement peut être extrapolé jusqu'à zéro alors cette valeur constante peut être assimilée à l'enthalpie de dissolution à dilution infinie (H_s^∞).

Les limites de solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses d'amine sont déterminées graphiquement. Jusqu'à saturation de la solution, l'enthalpie exprimée par mole d'amine augmente jusqu'à la limite de solubilité, correspondant au point où le plateau est atteint. Cette méthode permet une détermination de la solubilité avec une incertitude comprise entre 5 % et 9 %. L'incertitude dépend de la précision avec laquelle le premier point du plateau est identifié.

II-2 Densimètre

La connaissance des débits molaires \dot{n}_{CO_2} et \dot{n}_{amine} est nécessaire pour calculer avec exactitude la composition du mélange. Les masses volumiques des fluides étudiés (dioxyde de carbone, solutions aqueuses d'amine) doivent pour cela être connues à la température de régulation des pompes (298,15 K) et à la pression de l'expérience. La masse volumique du CO_2 est calculée à l'aide du programme ALLPROPS [83]. Les masses volumiques des différentes solutions aqueuses d'alcanolamine ont été mesurées par densimétrie à 298,15 K et en fonction de la pression à l'aide d'un densimètre à tube vibrant (Anton Paar modèle DMA 512 P), utilisé en mode statique. La technique de mesure sous pression a été mise au point au laboratoire par Jacquemin [84]. La température du tube vibrant est maintenue constante avec une stabilité de 0,01 K à l'aide d'un cryostat à circulation (Julabo modèle FP40-HP). La température est mesurée dans le puits thermométrique du tube vibrant à l'aide d'une sonde Pt 100 Ω à quatre fils. La pression est assurée par un générateur de pression ; elle est mesurée à l'aide d'un manomètre (Druck modèle PTX 610) avec une exactitude correspondant à 0,5 % de la pleine échelle. L'interface permet de traduire le signal électronique induit par le tube vibrant en période de vibration (τ). Cette interface est reliée à un micro ordinateur où l'acquisition de la période de vibration du tube, de la température et de la pression est effectuée à l'aide du programme HP VEE.

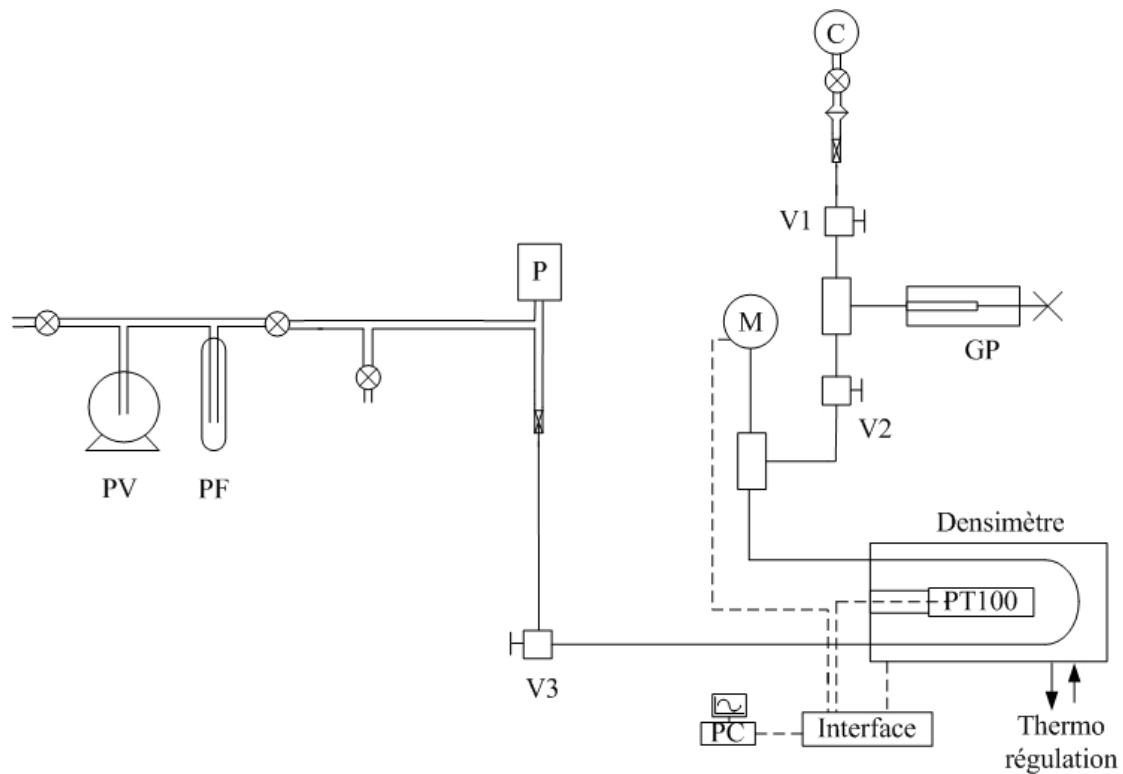


Figure II-7. Dispositif de mesures des masses volumiques. (C, cellule en verre ; GP, générateur de pression ; M, manomètre ; P, jauge Pirani ; PF, piège à froid ; PV, pompe à vide ; V_i , vannes haute pression).

Le système est d'abord mis sous vide afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fuites. La solution à étudier, placée dans la cellule en verre, est introduite par gravité dans le circuit mis sous vide. Elle pénètre dans le tube vibrant qui est soumis à un champ électromagnétique; l'étude de la période de vibration nous permet d'obtenir la masse volumique à partir de la relation suivante :

$$\rho = A\tau^2 + B \quad (\text{II-3})$$

A et B sont deux constantes d'étalonnage déterminées à température et pression constantes sous vide et pour deux fluides étalons parfaitement connus (eau et azote). Les masses volumiques ont été mesurées par différence entre le fluide étudié et l'eau (fluide de référence) via la relation :

$$\Delta\rho = A(\Delta\tau^2) \quad (\text{II-4})$$

Cet appareillage nous a permis de déterminer les masses volumiques des solutions aqueuses d'amine étudiées à 298,15 K en fonction de la pression.

II-3 Etalonnage des thermopiles et incertitudes sur les mesures

La constante K de calibration du calorimètre qui convertit (équation II-1) le signal électrique des thermopiles (μV) en puissance de mélange (mW) est déterminée par étalonnage par effet joule. L'étalonnage est réalisé initialement par le constructeur et notre expérience montre que cette constante d'étalonnage ne varie pratiquement pas dans le temps. Nous testons régulièrement sa validité à l'aide d'un étalonnage chimique. Le système {eau-éthanol} (figures II-8 et II-9) mesuré par Ott *et al.* [85,86] a été choisi comme système de référence pour réaliser cette vérification.

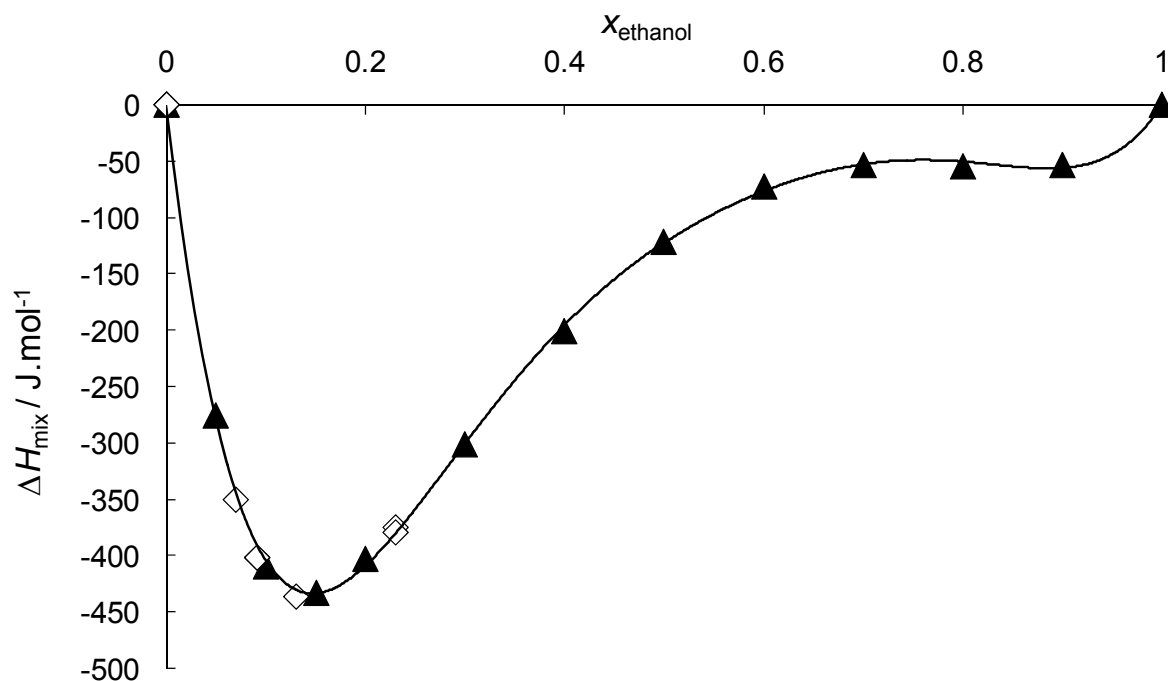


Figure II-8. Enthalpies de mélange pour le système {eau + éthanol} à 323 K et 0,4 MPa; (▲) : Ott *et al.* [85], (—) : corrélation de Ott *et al.* [85], (◇) : notre travail.

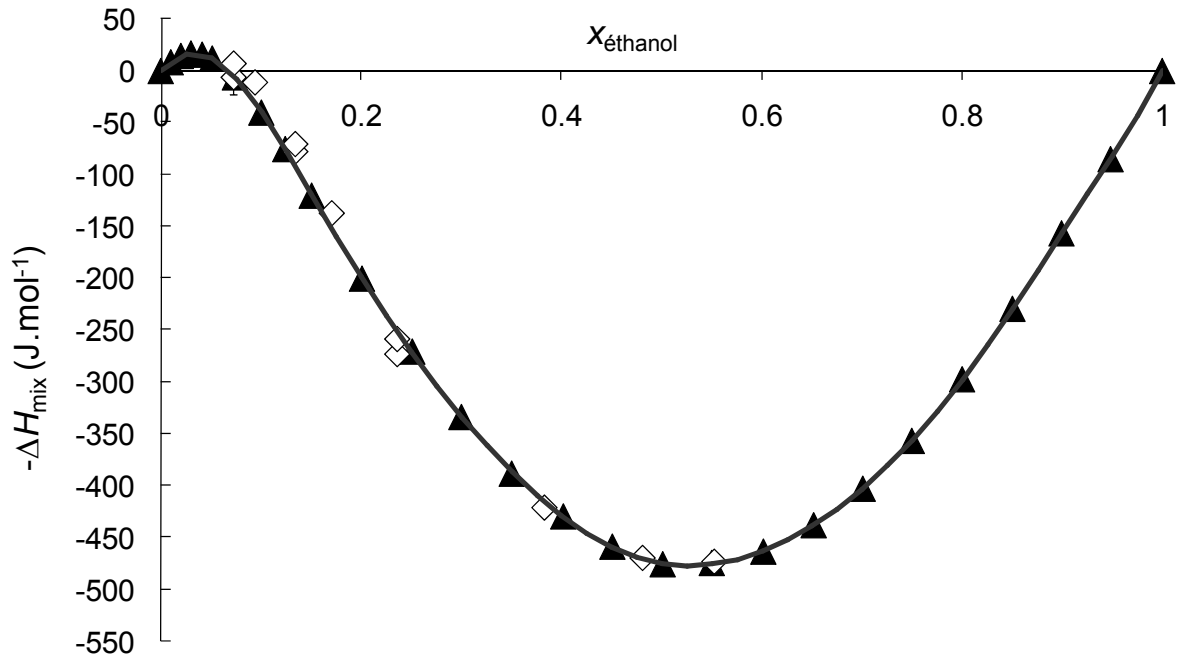


Figure II-9. Enthalpies de mélange pour le système {eau + éthanol} à 373 K et 1,0 Pa; (▲) : Ott *et al.* [86], (—) : corrélation Ott *et al.* [86], (◇) : notre travail.

La vérification de la constante d'étalonnage conduit à introduire une correction due à la spécificité de notre cellule, qualité des contacts thermiques, fuites thermiques non compensées. La constante K est corrigée afin que chaque point expérimental coïncide avec la courbe de Ott *et al.* [85,86]. Pour chaque température l'écart relatif moyen à la courbe de Ott *et al.* [85,86] est inférieur à 2 %.

La masse volumique dépend de la période vibration (τ), des constantes de calibration (A et B), de la température (T) et de la pression (p). Les incertitudes sur la température et la pression sont indirectement prises en compte lors de la détermination des constantes de calibration. L'incertitude ($\sigma\rho$) sur la masse volumique est calculée à l'aide de l'équation (II-5):

$$\sigma\rho = \sqrt{\left(\frac{\partial\rho}{\partial\tau}\right)^2 \sigma\tau^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial A}\right)^2 \sigma A^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial B}\right)^2 \sigma B^2} \quad (\text{II-5})$$

Les masses volumiques obtenues lors de ce travail sont données avec une précision de 0,005 % correspondant à une incertitude de $10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'incertitude sur le débit molaire \dot{n}_i dépend des incertitudes données sur les masses volumiques ρ_i et sur les débits volumiques des pompes hautes pressions $n_{i,V}$, elle est calculée à l'aide de l'équation (II-6) :

$$\frac{\sigma \dot{n}_i}{\dot{n}_i} = \sqrt{\left(\frac{\sigma \rho_i}{\rho_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma n_{i,V}}{n_{i,V}}\right)^2} \quad (\text{II-6})$$

L'incertitude $\frac{\sigma n_{i,V}}{n_{i,V}}$ sur le débit des pompes ISCO est garantie par le constructeur à 0,3 %.

L'incertitude sur le débit molaire est estimée à moins de 1 % pour le liquide alors que la précision sur le débit molaire du gaz est estimée à 0,3 % à 5 MPa et à 3 % à 0,2 MPa.

L'erreur sur le signal $\left(\frac{\sigma \Delta S}{\Delta S}\right)$ dépend de l'erreur commise lors de la détection du flux de chaleur, mais aussi des fluctuations du signal lors du processus de mélange. Où ΔS correspond à la différence entre le signal de ligne de base et celui du mélange. L'erreur sur le signal due aux thermopiles n'est pas donnée par le constructeur, par contre à partir de la limite de détection du signal (donnée à 0,02 mW), on arrive à déterminer que cette erreur est inférieure à 3 %. Pour ce qui est des fluctuations du signal, l'erreur observée varie entre 1 % et 3 % et peut parfois atteindre 5 % pour les plus faibles effets calorifiques mesurés.

L'erreur expérimentale sur l'enthalpie de dissolution est déterminée par une estimation statistique des moindres carrés sur l'erreur prévue sur K , sur les incertitudes sur les débits molaires des fluides, et sur le signal calorimétrique. Elle est calculée à l'aide d l'équation (II-7).

$$\delta H_s (\%) = \frac{\sigma H_s}{H_s} \cdot 100 = \sqrt{\left(\frac{\sigma K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma \Delta S}{\Delta S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma \dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}}\right)^2} \cdot 100 \quad (\text{II-7})$$

L'enthalpie de dissolution à dilution infinie (H_s^∞) est déterminée graphiquement en portant l'enthalpie de mélange (H_s /kJ·mol⁻¹ de CO₂) en fonction du taux de charge (α) comme indiqué sur la figure II-6. C'est la répétabilité de la mesure qui permet d'estimer l'erreur statistique et donc la précision sur H_s^∞ . Elle est calculée à l'aide de l'équation (II-8) :

$$\delta H_s^\infty (\%) = \frac{\Delta H_s^\infty}{H_s^\infty} \cdot 100 \quad (\text{II-8})$$

Au final, l'incertitude sur l'enthalpie de dissolution à dilution infinie varie entre 3 % et 7 %, elle est donc estimée à environ 5 %.

Enfin, l'erreur maximale donnée pour la solubilité est estimée graphiquement (figure II-6). Elle varie entre 5 % et 9%, et est donc estimée à environ 7 %.

Chapitre III : Résultats expérimentaux

Dans cette partie sont présentés les résultats expérimentaux obtenus pour cinq systèmes {CO₂-eau-amine}. Les cinq amines étudiées sont la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol (AMP), la MéthylDiEthanolAmine (MDEA), la MonoEthanolAmine (MEA), la DiEthanolAmine (DEA) et la TriEthanolAmine (TEA). Le dispositif expérimental utilisé, décrit dans la deuxième partie de ce manuscrit, permet de déterminer directement, par calorimétrie, les enthalpies de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine. Les solubilités du gaz sont estimées indirectement à partir des données enthalpiques.

Le dioxyde de carbone utilisé pour les expérimentations provient de la société Alphagaz et les amines de la société Fluka. La pureté des composés est indiquée dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Pureté des composés utilisés.

Composé	Pureté / mol %
Dioxyde de carbone (CO ₂)	99,998 %
2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP)	≥ à 97 %
Méthyl-diéthanolamine (MDEA)	≥ à 98,5 %
Monoéthanolamine (MEA)	≥ à 99 %
Diéthanolamine (DEA)	≥ à 98 %
Triéthanolamine (TEA)	≥ à 99 %

Les amines sont utilisées sans purification supplémentaire. L'eau est distillée puis dégazée sous vide. Les solutions aqueuses d'amine sont préparées par pesée à l'aide d'une balance METTLER AE 240, l'incertitude sur la composition est estimée à 10⁻² mass.%.

III-1 Masses volumiques des solutions aqueuses d'amine.

Les masses volumiques des solutions étudiées ont été mesurées à 298 K en fonction de la pression, afin de déterminer avec précision les débits molaires injectés par les pompes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau A-1 des annexes et sont tracés en figure III-1. Entre 0,2 MPa et 5,0 MPa, pour chacune des amines (AMP, MDEA, MEA, DEA, TEA) et pour chaque composition (15 mass.% et 30 mass.%), la masse volumique de la solution augmente linéairement avec la pression. Cette tendance est indiquée en pointillé sur la figure III-1.

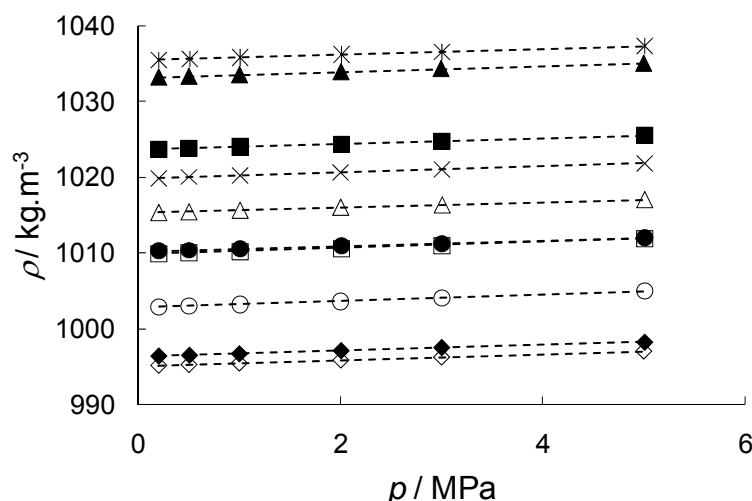


Figure III-1. Evolution de la masse volumique des solutions étudiées en fonction de la pression à $T = 298$ K: ◇, AMP 15 mass.%; ◆, AMP 30 mass.%; □, MDEA 15 mass.%; ■, MDEA 30 mass.%; ○, MEA 15 mass.%; ●, MEA 30 mass.%; △, DEA 15 mass.%; ▲, DEA 30 mass.%; ×, TEA 15 mass.%; *, TEA 30 mass.%; --- courbe de tendance.

Les masses volumiques mesurées sont en accord avec les travaux de Maham *et al.* [87,88] et de Chan *et al.* [89].

La figure III-1 montre que les masses volumiques des solutions d'amine sont comprises entre (995 et 1036) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 0,2 MPa et entre (997 et 1038) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 5 MPa. Une augmentation de pression de 0,2 MPa à 5 MPa entraîne une augmentation des masses volumiques d'environ 0,2 % comme pour l'eau. Les masses volumiques des solutions d'amine

sont donc faiblement affectées par les effets de compression. Zuniga-Moreno et *al.* [90] ont mesuré des propriétés volumétriques de solutions aqueuses d'AMP en fonction de la pression jusqu'à 24 MPa et de la température (de 313 K à 363 K). Ils observent une augmentation similaire de la masse volumique à 313,13 K pour une solution aqueuse d'AMP 28,21 mass.% (variation de 0,8 % entre 1 MPa et 21 MPa).

L'augmentation de la composition en amine entraîne une augmentation de la masse volumique de la solution aqueuse liée à la différence des masses volumiques entre l'amine pure et l'eau. Le passage de 15 mass.% à 30 mass.%, augmente la masse volumique de la solution de 0,13 % pour l'AMP, de 0,72 % pour la MEA, de 1,34 % pour la MDEA, de 1,50 % pour la TEA, et de 1,73 % pour la DEA.

III-2 Enthalpie de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine

Pour chacun des systèmes {CO₂-H₂O-amine} étudiés, l'étude calorimétrique a été réalisée à deux températures (322,5 K et 372,9 K), pour deux compositions (15 mass.% et 30 mass.%) en fonction de la pression jusqu'à 5 MPa.

Les enthalpies de dissolution du CO₂, mesurées à 322,5 K et à 372,9 K, dans les solutions d'amine 15 mass.% et 30 mass.% sont tracées en fonction des taux de charges en figures A-1 à A-20 des annexes. Ces enthalpies ont été extrapolées à dilution infinie (H_s^∞); les valeurs à dilution infinie sont présentées dans les tableaux A-2 et A-3 des annexes.

Les limites de solubilité ont été déterminées graphiquement à partir des courbes expérimentales (figures B-1 à B-20 des annexes) et sont données dans les tableaux A-2 et A-3 des annexes.

III-2-1 Influence de la pression

L'influence de la pression sur l'enthalpie de dissolution à dilution infinie dans les solutions d'amine à 322,5 K et à 372,9 K est représentée en figure III-2. Nos mesures d'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amine montrent une faible diminution de l'effet exothermique avec la pression. La diminution observée est du même ordre de grandeur que la variation des enthalpies résiduelles du CO₂ dans la phase aqueuse (ΔH_{res}^{∞}) et dans la phase vapeur (ΔH_{res}^{\bullet}).

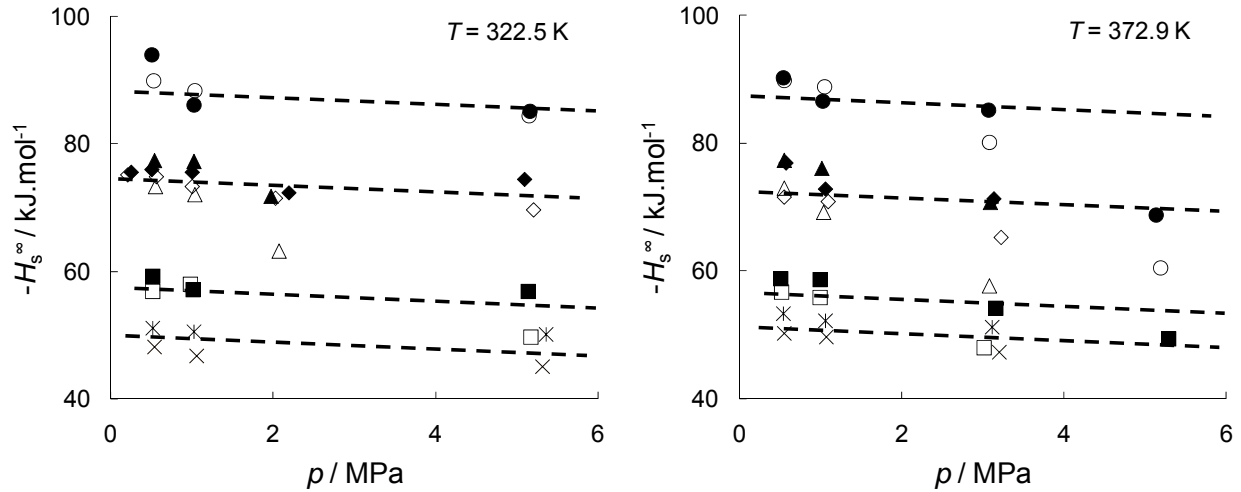


Figure III-2. Enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie en fonction de la pression à $T = 322,5 \text{ K}$: \diamond , AMP 15 mass.%; \blacklozenge , AMP 30 mass.%; \square , MDEA 15 mass.%; \blacksquare , MDEA 30 mass.%; \circ , MEA 15 mass.%; \bullet , MEA 30 mass.%; \triangle , DEA 15 mass.%; \blacktriangle , DEA 30 mass.%; \times , TEA 15 mass.%; $*$, TEA 30 mass.%; --- influence de la pression sur l'enthalpie résiduelle du CO₂.

Les enthalpies résiduelles du CO₂ sont définies en fonction de T et de p par les équations (III-1) et (III-2) :

$$\Delta H_{res}^{\bullet}(T, p) = \int_{p^0}^p \left[V_{\text{CO}_2}^{\bullet} - T \left(\frac{\partial V_{\text{CO}_2}^{\bullet}}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (\text{III-1})$$

$$\Delta H_{\text{res}}^{\infty}(T, p) = \int_{p^0}^p \left[V_{\text{CO}_2}^{\infty} - T \left(\frac{\partial V_{\text{CO}_2}^{\infty}}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (\text{III-2})$$

L'enthalpie résiduelle $\Delta H_{\text{res}}^{\bullet}$ représente la variation d'enthalpie, à une température donnée, d'une mole de CO_2 entre la pression standard p^0 et une pression p . Elle est calculée à partir du logiciel ALLPROPS [83].

L'enthalpie résiduelle $\Delta H_{\text{res}}^{\infty}$ représente la variation d'enthalpie, à une température donnée, d'une mole de CO_2 dans la solution infiniment diluée entre la pression standard p^0 et une pression p . Elle est obtenue suivant l'équation (III-2) en utilisant les volumes molaires apparents à dilution infinie $V_{\text{CO}_2}^{\infty}$ donnés par Silkenbäumer *et al.* [21].

Pour une température T donnée, le cycle thermodynamique qui relie l'enthalpie de dissolution à la pression standard p^0 à une enthalpie de dissolution à une pression p est représenté en figure III-3.

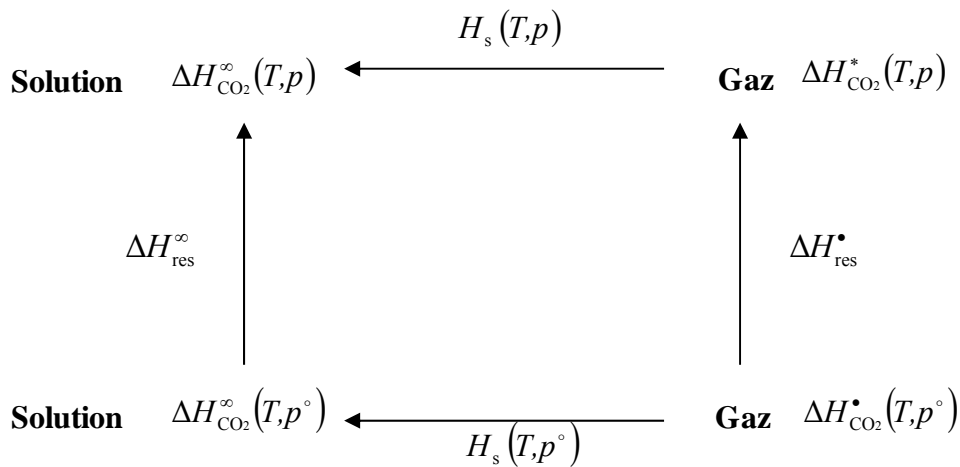


Figure III-3. Cycle thermodynamique reliant l'enthalpie de dissolution à la pression standard p^0 à une enthalpie de dissolution à une pression p .

D'après le cycle thermodynamique (figure III-3), l'enthalpie de dissolution $H_s(T, p)$ à une pression p peut être calculée suivant l'équation (III-3):

$$H_s(T, p) = -\Delta H_{\text{res}}^{\bullet}(T, p) + H_s(T, p^0) + \Delta H_{\text{res}}^{\infty}(T, p) \quad (\text{III-3})$$

où $H_s(T, p^0)$ représente l'enthalpie de dissolution à la pression standard p^0 .

La différence d'enthalpie à deux pressions p_1 et p_2 est définie par l'équation (III-4):

$$H_s(T, p_1) - H_s(T, p_2) = (\Delta H_{res_2}^{\bullet}(T, p_2) - \Delta H_{res_1}^{\bullet}(T, p_1)) - (\Delta H_{res_2}^{\infty}(T, p_2) - \Delta H_{res_1}^{\infty}(T, p_1)) \quad (III-4)$$

A partir de l'équation (III-4), il est possible de faire des corrections de pression sur l'enthalpie de dissolution, ainsi nous avons calculé les différences d'enthalpies résiduelles entre 0,2 MPa et 5 MPa, et nous avons obtenu une évolution linéaire de la variation d'enthalpie avec la pression.

Pour les pressions les plus élevées (à partir de 2 MPa) la diminution de l'effet exothermique observée est plus importante que celle calculée avec les enthalpies résiduelles. Par exemple pour la DEA à 15 mass.% et 372,9 K, l'enthalpie varie d'environ $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 0,5 MPa et 3 MPa alors que la variation d'enthalpies résiduelles correspondante est estimée à environ $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette diminution est particulièrement visible pour les solutions de DEA et de MDEA à 322,5 K et pour les solutions de MEA, de DEA et MDEA à 372,9 K. Cette baisse plus marquée peut être attribuée à un problème expérimental; à haute pression, les débits en CO_2 sont très faibles ($0,01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) par rapport à ceux de la solution absorbante ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Dans ces conditions, il est possible que les fluides ne se mélangent pas correctement au point de mélange et que l'effet thermique mesuré ne soit pas total. Ceci serait d'autant plus vrai pour les solutions les moins concentrées, où la différence de débit entre le gaz et le liquide est plus importante. Les plus fortes diminutions de l'effet exothermique ont été observées pour les solutions de MEA 15 mass.%, DEA 15 mass.% et MDEA 15 mass.%.

Les enthalpies extrapolées à dilution infinie (H_s^{∞}) dans les solutions aqueuses de MEA, de DEA et de MDEA sont comparées avec des données disponibles dans la littérature en fonction de p (figure III-4).

Pour les solutions de MEA 30%, la comparaison de nos mesures expérimentales avec celles mesurées par Mathonat *et al.* [5] montre une grande disparité. Nous avons observé une diminution de l'effet exothermique avec la pression à 322,5 K et 372,9 K. Mathonat *et al.* [5] ont observé à 353 K, un effet exothermique qui augmente avec la pression. A 313 K et 393 K les mêmes auteurs observe une enthalpie quasi constante. Bien que nous ayons utilisé la même technique expérimentale que Mathonat *et al.* [5], la conception de nos cellules de mélange est différente, ceci pourrait expliquer les différences observées.

Pour les solutions de DEA 30 mass.%, une bonne cohérence entre nos résultats (losanges et cercles), et ceux de Helton *et al.* [8] (triangles) est observée, l'effet exothermique de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie diminue avec la pression. En revanche, pour les solutions de DEA 15 mass.%, nos valeurs indiquent une diminution de l'effet exothermique plus importante que celle observée par Helton *et al.* [8].

Pour les solutions de MDEA, nos résultats (losanges et cercles) sont en accord avec les données obtenues par le groupe de recherche de Brigham Young University (Merkley *et al.* [10] et Oscarson *et al.* [9]) (carrés), et les valeurs de Mathonat *et al.* [11] (croix). A l'exception des mesures de Merkley *et al.* [10], la plupart des mesures issues de la littérature indiquent une diminution de l'effet exothermique avec la pression.

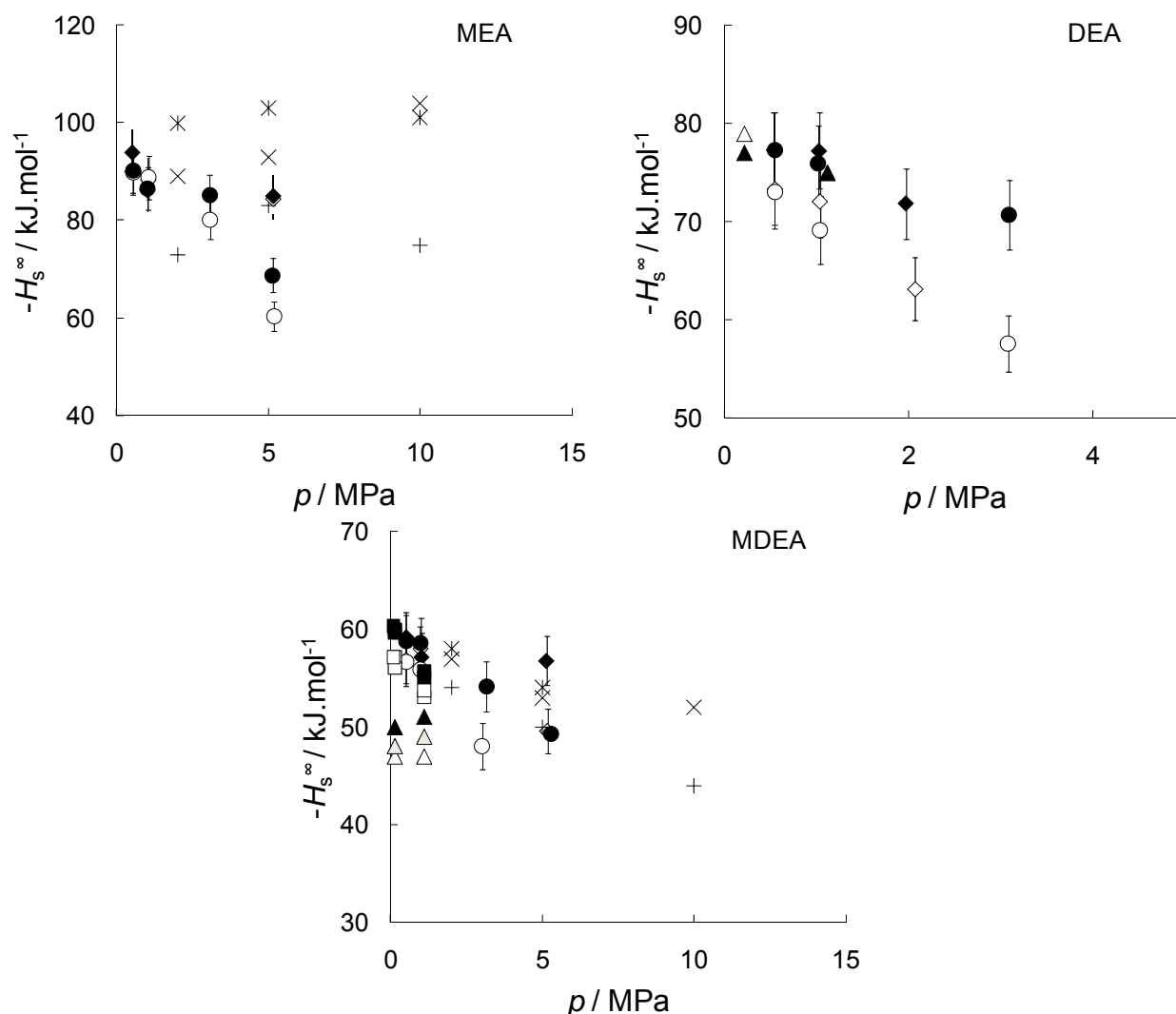


Figure III-4. Enthalpies de dissolution du CO₂ extrapolées à dilution infinie H_s^∞ en fonction de la pression:

Ce travail MEA, DEA, MDEA: \diamond , 15 mass.% à 322,5 K; \blacklozenge , 30 mass.% à 322,5 K; \circ , 15 mass.% à 372,95 K; \bullet , 30 mass.% à 372,95 K.

MEA: $+$, Mathonat *et al.* [5] 30 mass.% à 313K; \times , Mathonat *et al.* [5] 30 mass.% à 353K; $*$, Mathonat *et al.* [5] 30 mass.% à 393K.

DEA: \triangle , Helton *et al.* [8] 20 mass.% à 350 K; \blacktriangle , Helton *et al.* [8] 35 mass.% à 350 K.

MDEA : \triangle Merkley *et al.* [10] 20 mass.% à 289 K, : \blacktriangle Merkley *et al.* [10] 40 mass.% à 289 K, : \blacktriangle Merkley *et al.* [10] 60 mass.% à 289 K, $+$, Mathonat *et al.* [11] 30 mass.% à 313K; \square , Oscarson *et al.* [9] et Merkley *et al.* [10] 20 mass.% à 333 K; \blacksquare : Oscarson *et al.* [9] et Merkley

et al. [10], 40 mass.% à 333 K; ×, Mathonat *et al.* [11] 30 mass.% à 353K; *, Mathonat *et al.* [11] 30 mass.% à 393K.

Nous avons aussi représenté en figure III-5 l'évolution de l'enthalpie à dilution infinie du CO₂ dans des solutions aqueuses d'AMP [91] et de TEA en fonction de la pression pour deux températures (322,5 K et 372,9 K) et deux compositions (15 mass.% et 30 mass.%). Il n'existe pas de références pour ces systèmes dans la littérature. L'effet exothermique de dissolution diminue ici faiblement avec la pression et pour l'AMP, cette "évolution" est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale.

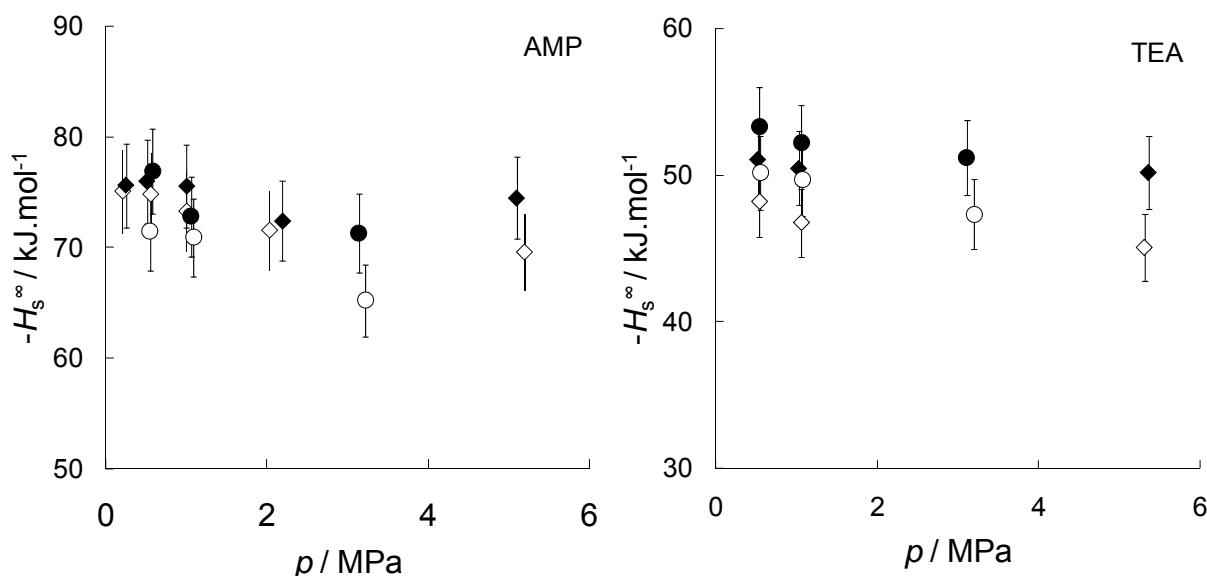


Figure III-5. Enthalpies de dissolution du CO₂ extrapolées à dilution infinie H_s^∞ en fonction de la pression dans des solutions aqueuses d'AMP [91] et de TEA: ◇, 15 mass.% à 322,5 K; ◆, 30 mass.% à 322,5 K; ○, 15 mass.% à 372,9 K; ●, 30 mass.% à 372,9 K.

III-2-2 Influence de la température

L'influence de la température sur l'enthalpie de dissolution à dilution infinie du CO_2 H_s^∞ dans les solutions de MEA, DEA et MDEA 30 mass.% obtenues à 0,5 MPa est représentée en figure III-6. De plus, nous avons ajouté sur cette même figure des données issues de la littérature, obtenues dans des conditions de pression proches.

Pour les solutions de MEA, DEA et MDEA 30 mass.%, l'effet exothermique augmente systématiquement avec la température. Compte tenu de la dispersion des données, il est difficile d'estimer précisément la pente de l'enthalpie en fonction de la température.

Pour les solutions de MEA 30 mass.%, plusieurs pentes pour l'enthalpie en fonction de T sont envisageables. Ainsi, les données de Mathonat *et al.* [5] et celles de Kim *et al.* [6], plus récemment publiées, indiquent une augmentation de l'effet exothermique plus importante (environ $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) que celle que nous avons observé. Afin d'estimer l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température, nous avons effectué une régression linéaire en considérant l'ensemble des valeurs. La pente obtenue (tracée en pointillé sur la figure III-6) indique une augmentation de l'effet exothermique de $0,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le coefficient de détermination (R^2), qui reflète la qualité de l'ajustement linéaire sur l'ensemble des données, n'est que de 76 %. Compte tenu de notre incertitude expérimentale ($< 7 \%$), nous pouvons considérer que cette droite passe par nos points.

Pour les solutions de DEA 30 mass.%, entre 323 K et 450 K, nos résultats sont cohérents avec ceux d'Oscarson *et al.* [9] et de Helton *et al.* [8] ; l'effet exothermique augmente linéairement avec la température. Pour représenter la droite de tendance, tracée en pointillés en figure III-6, nous avons aussi effectué une régression linéaire mais sans prendre en compte les données à 298 K. Les valeurs obtenues à 298 K par Oscarson *et al.* [9], Helton *et al.* [8] et Carson *et al.* [7] ont été écartées car elles nous semblaient trop faibles. La régression linéaire indique une augmentation de l'enthalpie de $0,041 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($R^2 = 82 \%$).

Pour les solutions de MDEA 30 mass.%, nous avons observé une faible augmentation de l'effet exothermique entre 322,5 K et 372,9 K. Kierzkowska-Pawlak [12] a obtenu également une augmentation de l'effet exothermique avec la température, mais plus importante que nous ($0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La pente obtenue (pointillé) par régression linéaire de

l'ensemble des données indique une augmentation de l'effet exothermique de $0,088 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($R^2 = 65 \%$). Compte tenu de la disparité des données présentées en figure III-6, il est vraiment difficile d'écarter des valeurs pour optimiser le coefficient de détermination. Si la régression est effectuée en écartant les données de Kierzkowska-Pawlak [12] et de Carson *et al.* [7], la nouvelle pente obtenue (points) indique une augmentation de l'effet exothermique de $0,042 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($R^2 = 62 \%$). Bien que nous ayons écarté presque la moitié des données, les deux coefficients de détermination restent du même ordre de grandeur. Cependant, les deux pentes estimées varient d'un facteur 2, ce qui rend compte de la disparité des résultats obtenus par les différents auteurs et montre la difficulté d'obtenir une tendance générale.

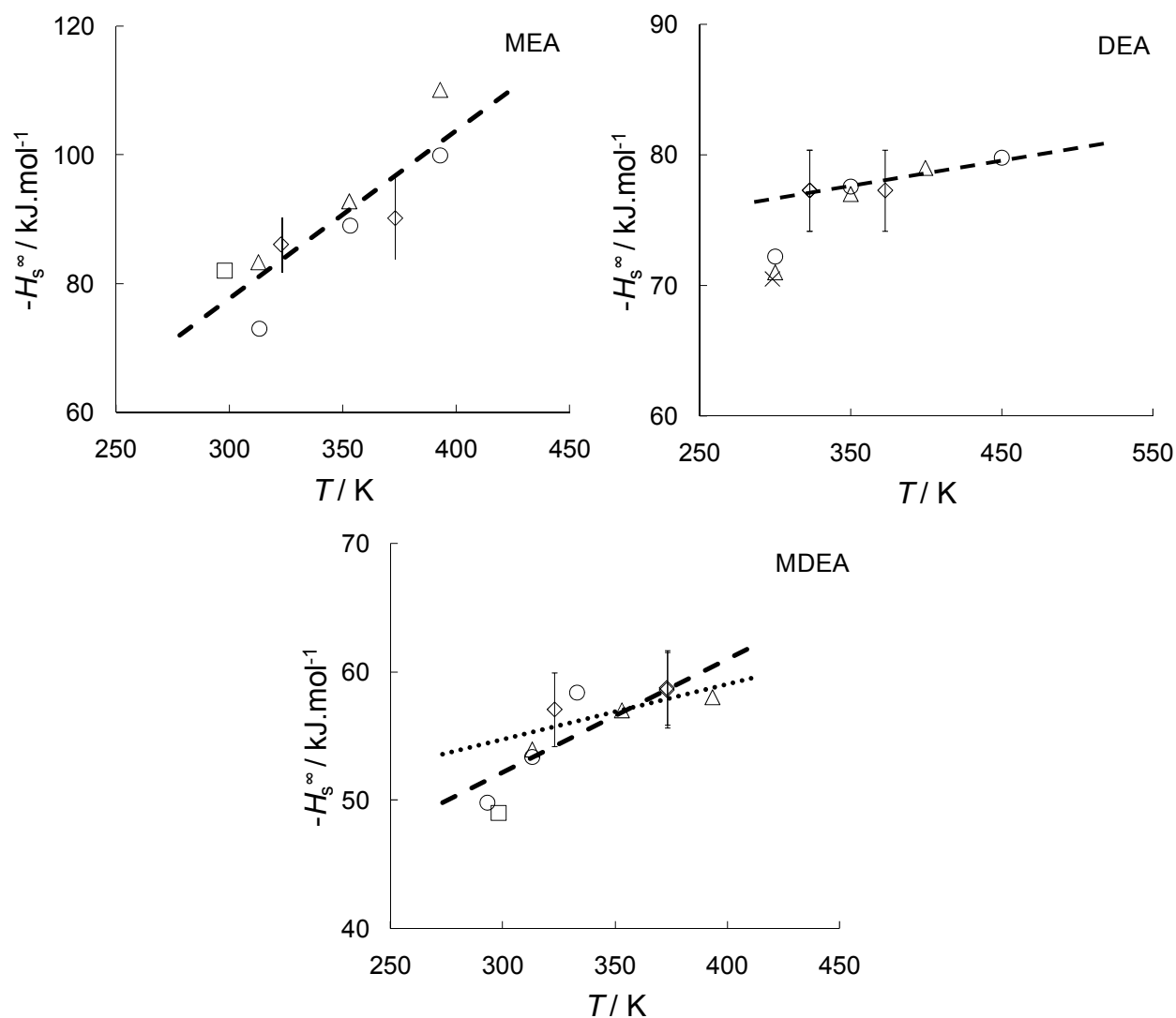


Figure III-6. Enthalpies de dissolution du CO₂ extrapolées à dilution infinie H_s^∞ en fonction de la température: \diamond , ce travail 30 mass.%; --- courbe de tendance.

MEA: \square , Carson *et al.* [7] 30 mass.%; \circ , Kim *et al.* [6] 30 mass.%; \triangle , Mathonat *et al.* [5] 30 mass.%;

DEA: \times , Carson *et al.* [7] 30 mass.%; \circ , Oscarson *et al.* [9] 35 mass.%; \triangle , Helton *et al.* [8] 35 mass.%;

MDEA : \circ , Kierzkowska-Pawlak [12] 30 mass.%; \square , Carson *et al.* [7] 30 mass.%; \triangle , Mathonat *et al.* [11] 30 mass.%;

III-2-3 Influence de la composition

L'influence de la composition sur l'enthalpie de dissolution H_s^∞ est représentée en figure III-7 pour des solutions d'AMP, de MEA, de DEA et de TEA. Les enthalpies sont dans la mesure du possible comparées avec des données de la littérature obtenues à des pressions similaires. Les évolutions de l'enthalpie avec la composition en amine sont tracées en trait plein pour 372,9 K et en pointillés pour 322,5 K sur la figure III-7.

Pour les solutions d'AMP, nous n'avons pas observé à 322,5 K de variation significative de l'enthalpie avec la composition. A 372,9 K, l'effet exothermique augmente avec la composition, cet effet devient de plus en plus important quand la pression augmente.

Pour les solutions de MEA, l'évolution de l'enthalpie avec la composition est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale sauf pour les plus fortes pressions (3 MPa et 5 MPa) à 372,9 K, où l'augmentation de l'effet exothermique est plus importante. L'évolution observée aux basses pressions est cohérente avec les données de Carson *et al.* [7] déterminées à 298,15 K.

Pour les solutions de DEA, l'effet exothermique augmente avec la composition. Cet effet est d'autant plus important que la pression augmente. Cette tendance est confirmée par les données de Helton *et al.* [8]; en effet, leur effet exothermique avec la composition augmente plus rapidement à 0,225 MPa ($T = 450$ K) qu'à 0,1 MPa ($T = 300$ K).

Pour les solutions de TEA, l'effet exothermique augmente clairement avec la composition, mais avec une influence de la température et de la pression moins marquée que pour les autres amines.

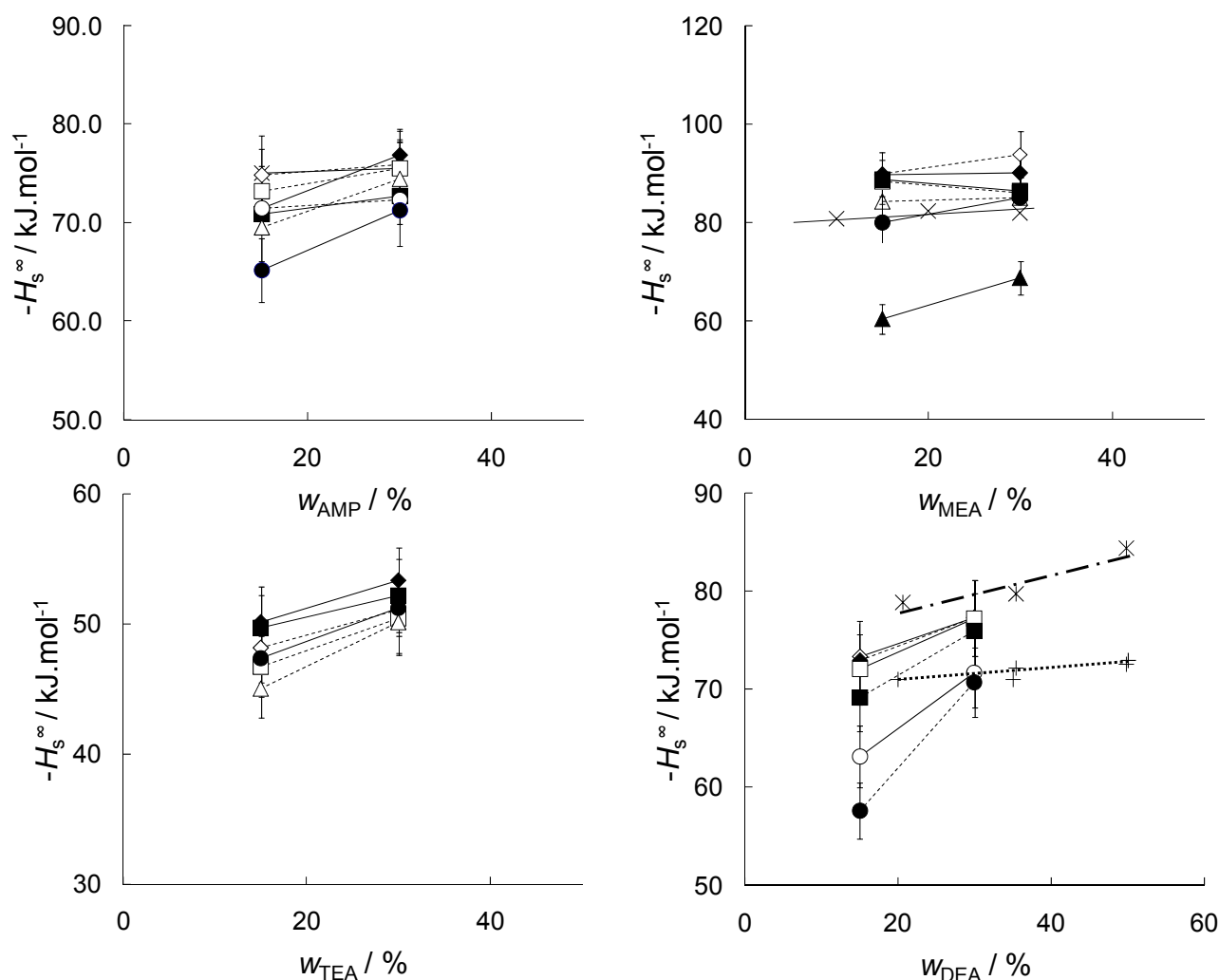


Figure III-7. Evolution de l'enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie en fonction de la composition pour des solutions d'AMP, de MEA, de DEA et de TEA.

ce travail: \times , $T = 322,5$ K et $p = 0,2$ MPa; \diamond , $T = 322,5$ K et $p = 0,5$ MPa; \square , $T = 322,5$ K et $p = 1$ MPa; \circ , $T = 322,5$ K et $p = 2$ MPa; \triangle , $T = 322,5$ K et $p = 5$ MPa; \blacklozenge , $T = 372,9$ K et $p = 0,5$ MPa; \blacksquare , $T = 372,9$ K et $p = 1$ MPa; \bullet , $T = 372,9$ K et $p = 3$ MPa; \blacktriangle , $T = 372,9$ K et $p = 5$ MPa.

MEA : $*$, Carson *et al.* [7] $T = 298,15$ K et $p = 0,1$ MPa.

DEA : $+$, Helton *et al.* [8] $T = 300$ K et $p = 0,1$ MPa; $*$, Helton *et al.* [8] $T = 450$ K et $p = 0,225$ MPa.

Pour voir si l'influence de la composition sur l'enthalpie change avec la température dans des mêmes conditions de pression, nous avons comparé nos enthalpies H_s^∞ pour la MDEA (322,5 K, 372,9 K) avec des données issues de la littérature (333 K, 389 K et 422 K) en figure III-8. Si on regarde les données obtenues à 333 K, 372,9 K, 389 K et 422 K, on constate que l'enthalpie augmente linéairement avec la composition et que les tendances observées sont parallèles. A 322,5 K, nos mesures pour la solution MDEA 15 mass.% ne reflètent pas la même évolution de l'enthalpie avec la composition, bien que l'on observe une diminution avec la composition, celle-ci reste de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale.

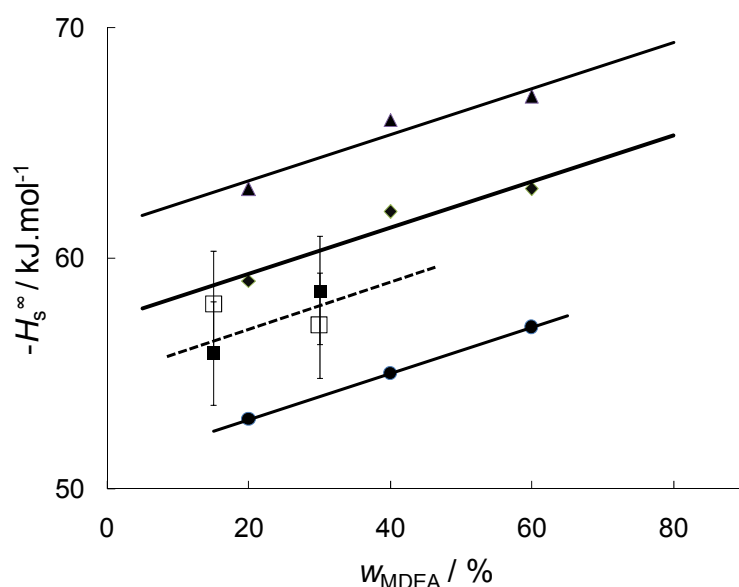


Figure III-8. Evolution de l'enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie en fonction de la composition en MDEA : \square , ce travail [92] 322,5 K, 1,0 MPa ; \bullet , Merkley *et al.* [10] 333 K, 1,12 MPa; \blacksquare , ce travail [93] 372,9 K, 1,0 MPa; \blacklozenge , Oscarson *et al.* [9] 389 K, 1,12 MPa; \blacktriangle , Merkley *et al.* [10], Oscarson *et al.* [9] 422 K, 1,47 MPa.

III-3 Solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine

Nos données de solubilité du CO₂ (taux de charge à saturation) dans les solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA sont comparées avec des données issues de la littérature en figures III-9. Les solubilités sont exprimées en taux de charge α et sont tracées en fonction de la pression totale d'équilibre.

La solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions de MEA, de DEA et de MDEA diminue avec la composition en amine. Cette influence de la composition sur la solubilité correspond à la tendance "normale" décrite dans la littérature. En effet quand la concentration augmente, le nombre de molécules d'eau nécessaire pour solvater les ions en solutions augmente. Par conséquent, le nombre de molécules d'eau disponibles pour solvater le CO₂ diminue. On remarque également que dans les mêmes conditions de composition et de pression, la solubilité diminue avec une augmentation de la température. Cette diminution est accentuée par la diminution de la basicité des amines avec la température.

A 373 K, pour les solutions de MEA 30 mass.%, de DEA 30 mass.% et de MDEA 15 mass.% et 30 mass.%, nos solubilités sont en accord avec les données issues de la littérature; un écart de moins de 5 % sur la solubilité est observé. L'incertitude expérimentale sur nos solubilités est estimée entre 5 % et 9 %.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données de solubilité du CO₂ dans des solutions de MEA, DEA ou MDEA mesurées à 323 K. Pour les solutions de MEA 15 mass.% et 30 mass.% et de MDEA 30 mass.%, nous avons donc comparé nos solubilités avec des données mesurées à 313 K (Shen et Li [25] pour MEA et Mathonat *et al.* [11] pour MDEA). Nos solubilités sont légèrement inférieures à celles données par ces auteurs, c'est une observation logique car la solubilité du CO₂ diminue avec la température dans ces solutions. Cependant, nos solubilités du CO₂ dans les solutions de MEA, obtenues à 1 MPa et 322,5 K, paraissent surestimées par rapport à celles mesurées à une température inférieure (313 K) par Shen et Li [25].

Le bon accord général observé entre nos données et celles de la littérature, mesurées à l'aide de techniques spécifiquement adaptées, nous permet de valider notre technique expérimentale. La limite de saturation de la solution étant mise en évidence par nos mesures enthalpiques, le mélange CO₂-solution absorbante se fait correctement au moins à l'approche de la saturation.

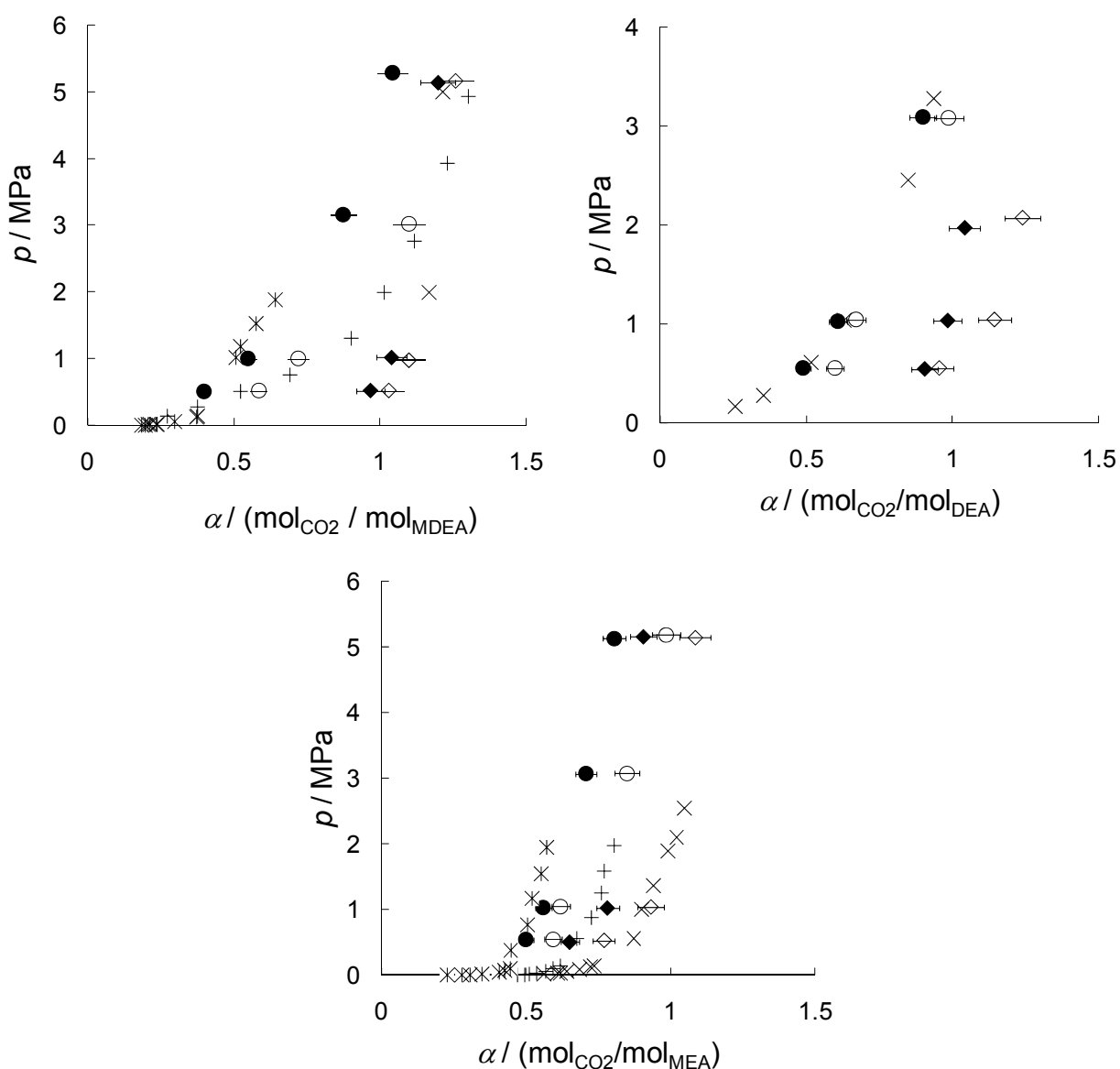


Figure III-9. Pression totale d'équilibre en fonction du taux de charge:

Ce travail: \diamond , 15 mass.%, 322,5K; \blacklozenge , 30 mass.%, 322,5K; \circ , 15 mass.%, 372,9K; \bullet , 30 mass.%, 372,9K.

MEA: \times , Shen et Li [25] 15 mass.%, 313 K; $+$, Shen et Li [25] 30 mass.%, 313 K; $*$, Shen et Li [25] 30 mass.%, 373 K.

DEA: \times , Kennard et Meisen [57] 30 mass.%, 373 K.

MDEA: \times Mathonat *et al.* [11] 30 mass.%, 313,5 K; $+$, Chakma et Meisen [23] 15 mass.%, 373 K; $*$, Shen et Li [25] 30 mass.%, 373 K.

Chapitre IV : Modélisation des systèmes
{CO₂-H₂O-amine}

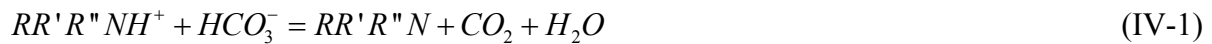
Ce chapitre porte sur la modélisation thermodynamique des systèmes {CO₂-H₂O-amine} dans le but de calculer l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amine. Deux modèles ont été utilisés, d'une part un modèle simple ne prenant pas en compte la non idéalité des phases liquide et vapeur, et d'autre part un modèle thermodynamique rigoureux prenant en compte la non idéalité et l'ensemble des réactions chimiques accompagnant la dissolution du gaz.

IV-1 Modèle simple

Le modèle dit simple utilisé dans ce travail est celui développé par Posey *et al.* [69]. Ce modèle permet la corrélation et la prédiction des données d'équilibre liquide-vapeur (VLE). Le modèle est ajusté à partir des données de la littérature : pressions partielles en gaz, taux de charge α à différentes températures et compositions en amine. Des enthalpies de dissolution peuvent être dérivées de ce modèle.

IV-1-1 Description du modèle de Posey *et al.* [69]

Posey *et al.* [69] ont simplifié le modèle de Kent-Eisenberg [67] en ne considérant qu'une seule réaction chimique globale pour la dissolution du gaz. La réaction est écrite dans le sens de la désorption du gaz :



La constante d'équilibre k_{CO_2} associée à cette réaction s'exprime par:

$$k_{CO_2} = \frac{x_{CO_2} x_{RR'R''N}}{x_{RR'R''NH^+} x_{HCO_3^-}} \quad (IV-2)$$

$$x_{RR'R''NH} = (1 - \alpha) x_{RR'R''N}^0 \quad (IV-3)$$

$$x_{RR'R''NH^+} = \alpha x_{RR'R''N}^0 \quad (IV-4)$$

Les fractions molaires en amine (équation (IV-3)) et en amine protonée (équation (IV-4)) sont exprimées en fonction du taux de charge α (mole de CO₂ / mole d'amine) et de la fraction molaire initiale en amine $x_{RR'R''N}^0$ dans la solution aqueuse.

En combinant les équations (IV-2), (IV-3) et (IV-4), la fraction molaire en CO₂ à l'équilibre s'écrit:

$$x_{CO_2} = k_{CO_2} x_{HCO_3^-} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (IV-5)$$

A partir de la loi de Henry et de l'équation (IV-5), la pression partielle du gaz s'exprime suivant :

$$p_{CO_2} = k_{CO_2} H_{CO_2} x_{HCO_3^-} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (IV-6)$$

Ce modèle suppose que le CO₂ dissout dans la solution ($x_{CO_2}^{dis}$) est majoritairement sous forme d'ions hydrogénocarbonate. En introduisant la constante d'équilibre K_{CO_2} , produit des constantes k_{CO_2} et H_{CO_2} , l'équation (IV-6) s'écrit donc:

$$p_{CO_2} = K_{CO_2} x_{CO_2}^{dis} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (IV-7)$$

où $x_{CO_2}^{dis}$ est la fraction molaire de CO₂ dissout dans la phase aqueuse, calculée à partir du taux de charge α et de la composition initiale en amine $x_{RR'R''N}^0$ (équation (IV-8)).

$$x_{CO_2}^{dis} = \frac{\alpha x_{RR'R''N}^0}{1 + \alpha x_{RR'R''N}^0} \quad (IV-8)$$

La constante K_{CO_2} s'exprime en fonction des données de solubilité :

$$K_{CO_2} = p_{CO_2} \frac{(1-\alpha)}{x_{CO_2}^{dis} \cdot \alpha} \quad (IV-9)$$

Les constantes K_{CO_2} sont donc calculées à partir de données d'équilibre liquide-vapeur (T , p_{CO_2} , α , $x_{RR'R''N}^0$) issues de la littérature. Les constantes K_{CO_2} sont ensuite corrélées à la température (T / K), au taux de charge (α) et à la fraction molaire initiale en amine dans la solution aqueuse ($x_{RR'R''N}^0$) par l'équation (IV-10).

$$\ln(K_{\text{CO}_2} / \text{kPa}) = A + B/T + C\alpha x_{RR'R^*N}^0 + D\sqrt{\alpha x_{RR'R^*N}^0} \quad (\text{IV-10})$$

où A , B , C et D sont des paramètres ajustables.

L'enthalpie de désorption (ΔH_{des} / kJ·mol⁻¹ de CO₂) peut être calculée à partir de l'équation (IV-10) et de la loi de van't Hoff :

$$\frac{\Delta H_{\text{des}}}{R} = -\frac{\partial \ln K_{\text{CO}_2}}{\partial \frac{1}{T}} = -B \quad (\text{IV-11})$$

L'enthalpie de dissolution (H_s / kJ·mol⁻¹ de CO₂) est alors donnée par l'équation (IV-12) :

$$H_s = -\Delta H_{\text{des}} = B \cdot R \quad (\text{IV-12})$$

où R la constante des gaz parfaits ($R = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

IV-1-2 Application du modèle de Posey *et al.* [69] aux systèmes {CO₂-H₂O-amine}

Les données d'équilibre liquide vapeur issues de la littérature utilisées pour la corrélation des constantes K_{CO_2} sont des pressions partielles de CO₂ (p_{CO_2}) et des taux de charge α pour des températures T et des compositions initiales en amine $x_{RR'R^*N}^0$. Les sources bibliographiques utilisées pour ajuster ce modèle sont indiquées dans le tableau IV-1. Les paramètres A , B , C et D de l'équation (IV-10) et leurs coefficients de détermination R^2 sont donnés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-1. Sources des données d'équilibre liquide-vapeur utilisées pour la corrélation de K_{CO_2} dans le modèle de Posey *et al.* [69].

Amine	Sources	mass.%	T / K	$p_{\text{CO}_2} / \text{MPa}$	n
AMP	[14,17,18,62]	18 - 30	313 - 373	$9 \cdot 10^{-4}$ - 0,035	29
MDEA	[25,26,28,30,31,32,36,37,38,42,44,46]	5 - 75	283 - 413	$7 \cdot 10^{-8}$ - 2,74	309
MEA	[40,43,51,55,57,58,59,62]	15 - 30	313 - 423	$2 \cdot 10^{-6}$ - 0,56	99
DEA	[25,44,48,51,52,53]	5 - 51	298 - 478	$2 \cdot 10^{-7}$ - 2,63	225
TEA	[47]	7 - 69	298 - 348	$2 \cdot 10^{-4}$ - 0,09	49

Tableau IV-2. Paramètres de la corrélation de K_{CO_2} (équation IV-10) selon le modèle de Posey *et al.* [69].

Amine	A	B / K	C	D	R^2
AMP	$32,46 \pm 0,89$	-8769 ± 327	$-14,3 \pm 6,8$	0	0,974
MDEA	$30,62 \pm 0,65$	-6774 ± 202	$59,41 \pm 14,32$	$-20,6 \pm 3,4$	0,796
MEA	$30,54 \pm 0,75$	-10574 ± 282	$-55,7 \pm 19,5$	$18,2 \pm 4,8$	0,939
DEA	$30,72 \pm 0,55$	-7844 ± 174	$37,5 \pm 17,4$	$-12,4 \pm 4,0$	0,903
TEA	$29,64 \pm 1,00$	-6434 ± 315	$-5,5 \pm 4,4$	0	0,915

Dans le modèle de Posey *et al.* [69], l'enthalpie de dissolution est considérée comme indépendante de la température et de la composition en amine de la solution. Nos résultats expérimentaux ont cependant montré une certaine influence de la température. Par ailleurs, l'enthalpie de dissolution n'est indépendante du taux de charge que pour des valeurs inférieures à $\alpha = 0,4$. Par conséquent, seules les données de la littérature correspondants aux taux de charge α inférieurs à 0,4 ont été utilisées pour la corrélation.

Pour chaque amine, les enthalpies (H_s) calculées à l'aide du modèle de Posey *et al.* [69] ont été comparées avec des valeurs moyennes ($\overline{H_s}$) de nos enthalpies expérimentales. Ces moyennes ont été réalisées pour les deux températures (322,5 K et 372,9 K), les deux compositions (15 mass.% et 30 mass.%) mais pour une pression de 0,5 MPa. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3. Comparaison de nos enthalpies expérimentales moyennées $\overline{H_s}$ avec les enthalpies calculées à l'aide du modèle de Posey *et al.* [69].

Amine	$\overline{H_s} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ expérimentale	$H_s / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ calculée
AMP	$-75,0 \pm 3,8$	$-72,9 \pm 2,7$
MDEA	$-57,9 \pm 2,9$	$-56,3 \pm 1,7$
MEA	$-91,0 \pm 4,6$	$-87,9 \pm 2,3$
DEA	$-75,2 \pm 3,8$	$-65,2 \pm 1,4$
TEA	$-50,7 \pm 2,5$	$-53,5 \pm 2,6$

Il faut noter que la valeur de l'enthalpie de dissolution obtenue à l'aide du modèle de Posey dépend de la sélection des données d'équilibre dans la littérature. Par exemple pour la MDEA, Posey *et al.* [69] ont utilisé 220 points d'équilibre et ont obtenu une enthalpie de dissolution de $-61,9 \pm 1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO₂. Nous avons pour notre part sélectionné 309 points d'équilibre en incluant des études plus récentes par rapport au travail de Posey. La valeur d'enthalpie obtenue est alors de $-56,3 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO₂.

L'écart plus important observé pour la DEA sera discuté dans le cinquième chapitre.

Ce modèle simple, qui permet une bonne corrélation des données de solubilité, peut aussi être utilisé pour estimer une valeur "moyenne" de l'enthalpie de dissolution. Cependant l'étude de l'influence de la température et de la composition en amine sur l'enthalpie ne sera possible qu'avec le développement de modèles rigoureux.

IV-2 Modèle thermodynamique rigoureux

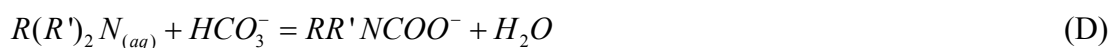
Le développement des modèles thermodynamiques rigoureux pour les systèmes {CO₂-H₂O-amine} est beaucoup plus complexe. Ces modèles sont basés sur un système d'équations représentant les équilibres chimiques et physiques, le bilan de la matière et le bilan des charges. Nous avons choisi d'utiliser un modèle basé sur une approche γ - ϕ pour décrire les équilibres liquide-vapeur. Les coefficients de fugacité ϕ pour les gaz sont obtenus à partir d'une équation d'état du viriel tronquée. Les coefficients d'activité γ dans la phase liquide, contenant à la fois des espèces chargées et des molécules, sont calculés à partir d'un modèle de Pitzer [94]. Les paramètres d'interactions sont ajustés sur des données d'équilibres liquide-vapeur de la littérature. Nous testerons ainsi la prédiction d'enthalpies à partir des seules données de la littérature ($T, p_{\text{CO}_2}, \alpha, x_{RR'R''N}^0$).

IV-2-1 Description du modèle

Choix des états standards – Equilibres considérés

L'état standard pour le gaz est le gaz idéal, l'état standard de l'amine est la solution de molalité unitaire extrapolée à partir des conditions de dilution infinie et l'état standard pour l'eau est le solvant pur.

Pour la dissolution du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'amine, les réactions (W) et les réactions (A) à (E) sont prises en compte. R, R' et R'' représentent les substituants de l'atome d'azote.



Dans le développement de leur modèle, Oscarson *et al.* [9] ont considéré en plus une réaction de formation de paires d'ions (E). Cette réaction ayant été ajoutée pour ajuster le modèle pour des amines particulières, et dans la mesure où il n'existe aucune référence pour la formation effective de telles paires d'ions, l'équation (E) n'a pas été prise en compte lors de ce travail. La formation de carbamate (équation (D)) ne concerne ici que la dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine primaires et secondaires.

Les constantes d'équilibre des réactions chimiques (W), (A), (B), (C) et (D) sont exprimées suivant l'équation (IV-13).

$$K_N(T) = \prod_i a_i^{\nu_{i,N}} = \prod_i \left(\gamma_i \frac{m_i}{m_i^\circ} \right)^{\nu_{i,N}} \quad N = W, A, B, C \text{ ou } D \quad (\text{IV-13})$$

où a_i , γ_i , m_i , m_i° and ν_i sont respectivement l'activité, le coefficient d'activité, la molalité, la molalité dans l'état standard et le coefficient stœchiométrique de l'espèce i .

La constante de dissociation de l'eau K_w est calculée à l'aide de l'équation de Marshall et Franck [95] :

$$\begin{aligned} \log K_w = & -4.098 - \frac{3245.2}{(T/K)} + \frac{2.2363 \cdot 10^5}{(T/K)^2} - \frac{3.9984 \cdot 10^7}{(T/K)^3} \\ & + \left(13.957 - \frac{1262.3}{(T/K)} + \frac{8.5641 \cdot 10^5}{(T/K)^2} \right) \log(\rho_w / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

où ρ_w est la masse volumique de l'eau pure, calculée à l'aide de l'équation de Saul et Wagner [13]:

$$\frac{\rho_w^L}{\rho_c} = 1 + r_1 \theta^{1/3} + r_2 \theta^{2/3} + r_3 \theta^{5/3} + r_4 \theta^{16/3} + r_5 \theta^{43/3} + r_6 \theta^{110/3} \quad (\text{IV-15})$$

où $\theta = 1 - T/T_c$, $T_c = 647,14 \text{ K}$, $\rho_c = 322,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Les paramètres r_i de l'équation (IV-15) sont donnés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4. Paramètres pour le calcul de la masse volumique de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner [13] (IV-13).

i	1	2	3	4	5	6
r_i	1,99206	1,10123	- 0,512506	- 16,75263	- 45,4485	- 6,75615 · 10 ⁵

Les constantes d'équilibre des réactions (A) à (D) sont données en fonction de la température par l'équation (IV-16).

$$\ln K_N = q_1 / (T/K) + q_2 \ln(T/K) + q_3 \cdot (T/K) + q_4 \quad N = A, B, C \text{ ou } D \quad (\text{IV-16})$$

Les coefficients q_1 , q_2 , q_3 et q_4 utilisés dans l'équation (IV-16) sont indiqués dans le tableau IV-5 avec leurs références bibliographiques.

Tableau IV-5. Coefficients de l'équation (IV-16) pour le calcul des constantes d'équilibre K_N .

N	q_1	q_2	q_3	q_4	source
A (MDEA)	0	0	- 0,041447	32,2592	[28]
A (MDEA)	1974,4	- 7,5329	0	56,008	[9]
A (MDEA)	819,7	-10,9756	0	79,474	[37]
A (AMP)	- 7261,78	- 22,4773	0	142,58612	[21]
A (MEA)	6166,11	0	0,00098482	0,8909	[96]
A (DEA)	3741,82	- 4,2726	0	32,241	[9]
A (DEA)	5649,9	0	0	2,4331	[97]
A (DEA)	3071,15	6,776904	0	48,7594	[43]
B	- 12092,1	- 36,7816	0	235,482	[98]
C	- 12431,7	- 35,4819	0	220,067	[98]
D (AMP)	2546,2	0	0	- 11,555	[99]
D (MEA)	3255,31	0	- 0,0004564	- 6,6203	[98]
D (DEA)	8071,5	16,4262	0	- 117,012	[9]
D (DEA)	3173,21	0	0,017242	- 14,9018	[98]
D (DEA)	4100,9	0	0	- 11,789	[100]

La conservation de la matière et l'électroneutralité conduisent aux équations suivantes:

$$m_{RR'NCOO^-} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{CO_2} = m_{CO_2}^{dis} \quad (\text{IV-17})$$

$$m_{RR'NCOO^-} + m_{R(R')_2NH^+} + m_{R(R')_2N} = m_{R(R')_2N}^0 \quad (\text{IV-18})$$

$$m_{H_2O} = 55.508 - m_{HCO_3^-} - m_{CO_3^{2-}} - m_{OH^-} + m_{RR'NCOO^-} \quad (\text{IV-19})$$

$$m_{RR'NCOO^-} + m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} = m_{R(R')_2NH^+} + m_{H^+} \quad (\text{IV-20})$$

$$y_{CO_2} + y_{H_2O} + y_{R(R')_2N} = 1 \quad (\text{IV-21})$$

Pour la dissolution dans les solutions aqueuses d'amine tertiaires pour lesquelles le carbamate (équation (D)) n'existe pas, tout ce qui se réfère à la formation du carbamate disparaît.

Description de la phase vapeur

Les équilibres liquide-vapeur sont représentés par les équations (F) à (H).

$$H_2O^{(L)} = H_2O^{(V)} \quad (F)$$

$$CO_2^{(L)} = CO_2^{(V)} \quad (G)$$

$$R(R')_2 N^{(L)} = R(R')_2 N^{(V)} \quad (H)$$

L'amine sera considérée dans ce travail comme peu volatile et l'équation (H) ne sera donc pas prise en compte ($y_{R(R')_2 N} = 0$).

L'équilibre liquide-vapeur pour l'eau est écrit suivant :

$$\phi_w y_w p = a_w \phi_w^s p_w^s \exp \left[\frac{v_w (p - p_w^s)}{RT} \right] \quad (IV-22)$$

où ϕ_w , y_w , p , p_w et v_w sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur, la pression totale, la pression de vapeur et le volume molaire de l'eau pure. L'exposant s indique les conditions de la saturation.

L'équilibre liquide-vapeur pour le CO₂ est exprimé suivant :

$$\phi_{CO_2} y_{CO_2} p = \gamma_{CO_2} m_{CO_2} H_{CO_2,w}(T, p_w^s) \exp \left[\frac{v_{CO_2}^\infty (p - p_w^s)}{RT} \right] \quad (IV-23)$$

où ϕ_{CO_2} , y_{CO_2} , m_{CO_2} et $v_{CO_2}^\infty$ sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire du CO₂ dans la phase vapeur, la molalité et le volume molaire du CO₂ à dilution infinie dans la solution aqueuse.

La constante de Henry $H_{CO_2,w}$ du CO₂ dans l'eau est calculée en fonction de la température (équation (IV-24)) suivant la corrélation de Rumpf et Maurer [101].

$$\ln H_{CO_2,w}(T, p_w^s) \left(/ \text{MPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \right) = -9624.4 / (T/K) - 28.749 \ln(T/K) + 0.01441 \cdot (T/K) + 192.876 \quad (IV-24)$$

Le volume molaire partiel $v_{CO_2}^\infty$ du CO₂ dans l'eau à dilution infinie est calculé en fonction de la température suivant la corrélation de Brelvi et O'Connell [102]:

$$v_{CO_2}^\infty \left(/cm^3 \cdot mol^{-1} \right) = 0.000375 \cdot (T/K)^2 - 0.177362 \cdot (T/K) + 52.1675 \quad (IV-25)$$

La pression de vapeur p_w^s et le volume molaire partiel v_w de l'eau sont calculés à partir des équations (IV-15) et (IV-26) de Saul et Wagner [13]:

$$\ln \left(\frac{p_w^s}{p_c} \right) = \frac{T_c}{T} \left(l_1 \theta + l_2 \theta^{1.5} + l_3 \theta^3 + l_4 \theta^{3.5} + l_5 \theta^4 + l_6 \theta^{7.5} \right) \quad (IV-26)$$

où $\theta = 1 - T/T_c$, $p_c = 22,064$ MPa, $T_c = 647,14$ K, $\rho_c = 322,0$ kg·m⁻³. Les paramètres l_i de l'équation (IV-26) sont donnés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6. Paramètres pour l'équation de Saul et Wagner [13] (IV-26).

i	1	2	3	4	5	6
l_i	-7,8582	1,83991	-11,781	22,6705	-15,939	1,77516

La phase vapeur est représentée par une équation du viriel tronquée (IV-27).

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_m p}{RT} \quad (IV-27)$$

où B_m est le second coefficient du viriel calculé à partir des coefficients des corps purs, B_{ii} et du coefficient croisé B_{ij} en utilisant la règle de mélange suivante :

$$B_m \left(/cm^3 \cdot mol^{-1} \right) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j \cdot (B_{ij} / cm^3 \cdot mol^{-1}) \quad (IV-28)$$

où y_i et y_j sont les fractions molaires du CO₂ et de l'eau dans la phase vapeur.

Les seconds coefficients du viriel B_{ii} (tableau IV-7) pour CO₂ et H₂O sont calculés à partir de l'équation (IV-29) proposée par Bieling *et al.* [103].

$$B_{ii} (/cm^3 \cdot mol^{-1}) = a_{ii} + b_{ii} \left(c_{ii} / (T / K) \right)^{d_{ii}} \quad (IV-29)$$

où a_{ii} , b_{ii} , c_{ii} et d_{ii} sont les paramètres utilisés les composés purs $B_{ii}(T)$.

Tableau IV-7. Paramètres pour le calcul des seconds coefficients du viriel des composés purs $B_{ii}(T)$.

i	a_{ii}	b_{ii}	c_{ii}	d_{ii}
CO ₂	65,703	- 184,854	304,16	1,4
H ₂ O	- 53,53	- 39,29	647,3	4,3

Le second coefficient croisé du viriel B_{ij} pour {CO₂-H₂O} est calculé avec l'équation (IV-30) conformément à la corrélation proposée par Plyasunov et Shock [104]. Les paramètres e_k sont donnés dans le tableau IV-8.

$$B_{ij}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \sum_{k=0}^3 e_k \left(298.15 / (T / \text{K}) - 1 \right)^k \quad (\text{IV-30})$$

où e_k sont les paramètres du coefficient croisé du second coefficient du viriel $B_{ij}(T)$ dans la corrélation de Plyasunov et Shock [104].

Tableau IV-8. Paramètres du coefficient croisé du second coefficient du viriel $B_{ij}(T)$ dans la corrélation de Plyasunov et Shock [104].

k	0	1	2	3
e_k	-211,31	-729,48	-1064,54	-656,13

Les coefficients de fugacité du CO₂ et de l'eau dans la phase vapeur sont calculés à l'aide de l'équation (IV-31).

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{ij} - B_m \right) \quad (\text{IV-31})$$

Description de la phase liquide

Les coefficients d'activité γ_i pour les espèces ioniques et moléculaires i dans la solution sont calculés avec l'équation de Pitzer (IV-32) modifiée par Edwards *et al.* [80].

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -A_\phi z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right) \\ & + 2 \sum_{j \neq w} m_j \left(\beta_{i,j}^0 + \frac{\beta_{i,j}^1}{2I} \left[1 - (1+2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \right) \\ & - z_i^2 \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k \frac{\beta_{j,k}^1}{4I^2} \left[1 - (1+2\sqrt{I}+2I) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV-32})$$

où I est la force ionique de la solution, z_i et m_i sont la charge et la molalité de l'espèce i . $\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$ sont des paramètres d'interaction. A_ϕ est la pente Debye-Hückel à dilution infinie calculée avec l'équation (IV-33) proposée par Chen *et al.* [105].

$$\begin{aligned} A_\phi = & -61.44534 \exp\left(\frac{(T/K)-273.15}{273.15}\right) + 2.864468 \exp\left[\left(\frac{(T/K)-273.15}{273.15}\right)^2\right] \\ & + 183.5379 \ln\left(\frac{(T/K)}{273.15}\right) - 0.6820223((T/K)-273.15) \\ & + 7.87595 \cdot 10^{-4} \left((T/K)^2 - 273.15^2 \right) + 58.95788 \left(\frac{273.15}{(T/K)} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV-33})$$

L'activité de l'eau est dérivée de l'équation (IV-34) suivant la relation de Gibbs-Duhem :

$$\ln a_w = \frac{M_w}{1000} \left(\frac{2A_\phi I^{1.5}}{1+1.2\sqrt{I}} - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j \left[\beta_{i,j}^0 + \beta_{i,j}^1 \exp(-2\sqrt{I}) \right] - \sum_{i \neq w} m_i \right) \quad (\text{IV-34})$$

où M_w est la masse molaire de l'eau.

Optimisation des paramètres d'interactions

Les paramètres d'interactions $\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$ sont ajustés sur des données d'équilibre liquide-vapeur issues de la littérature. Comme proposé par Oscarson *et al.* [9], le modèle ne prend en compte que les interactions binaires. Les paramètres d'interactions sont divisés en quatre groupes : entre ions de même signe, cation-anion, ion-molécule et molécule-molécule. La régression des paramètres d'interactions est réalisée à l'aide du logiciel d'optimisation "Minuit" [106], développé par le Centre Européen de la Recherche Nucléaire (CERN). La procédure de régression des paramètres d'interactions est indiquée en figure IV-1.

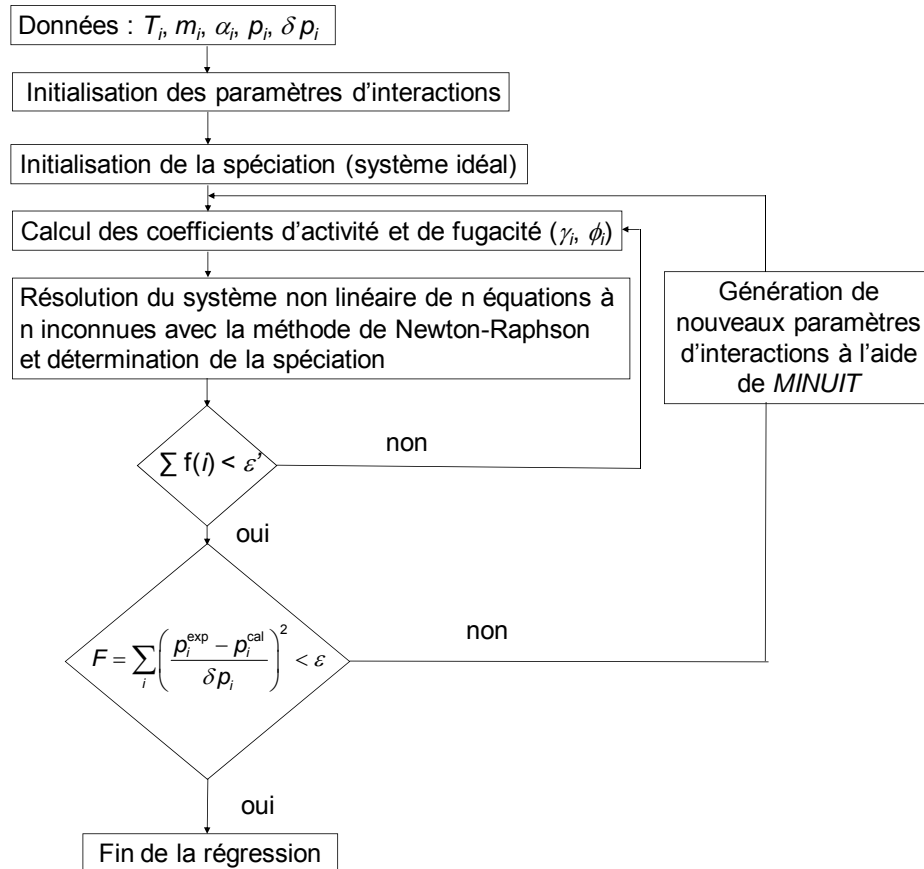


Figure IV-1. Procédure de régression des paramètres d'interactions.

Les données d'équilibres liquide-vapeur utilisées pour la régression (Figure IV-1) : température (T_i), molalité en amine de la solution (m_i), taux de charge (α_i), pression d'équilibre (p_i) et incertitude sur la pression (δp_i), sont lues dans un fichier bibliographique. Les molalités de chacune des espèces présentes à l'équilibre ainsi que les fractions molaires de vapeur d'eau

et de CO₂ sont initialisées avec des valeurs estimées en considérant le système comme idéal. Les molalités et les fractions molaires sont calculées avec un premier jeu de paramètres d'interaction pour chaque point d'équilibre donné (p_i, α_i, T_i, m_i) à partir du système non linéaire d'équations ((W), (A) à (D) et IV-17 à IV-23) résolu en utilisant la méthode de Newton-Raphson [107]. Les paramètres d'interactions du modèle de Pitzer sont ensuite optimisés pour ajuster les pressions totales à l'équilibre calculées sur les données de la littérature. L'optimisation est suivie par le critère F , défini par l'équation (IV-35).

$$F = \sum_i^n \left(\frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{\delta p_i} \right)^2 \quad (\text{IV-35})$$

p_i^{cal} est la pression totale d'équilibre calculée, p_i^{exp} la pression de référence et n le nombre de points d'équilibre liquide-vapeur de référence disponibles pour un système donné.

Calcul de l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans la solution d'amine

L'enthalpie de dissolution est la combinaison des enthalpies associées à chacune des réactions (W), et (A) à (G) prises en compte dans la dissolution du gaz. Les enthalpies de réaction dans la phase liquide sont exprimées selon l'équation (IV-36).

$$H_N = H_N^\circ + \sum_i \nu_{i,N} H_i^E \quad N = \text{W, A,B,C ou D} \quad (\text{IV-36})$$

où $\nu_{i,N}$ est le coefficient stœchiométrique de i dans l'équation bilan N ; H_N° , l'enthalpie molaire standard de la réaction N et H_i^E , l'enthalpie molaire partielle d'excès de l'espèce i .

L'enthalpie standard H_N° est calculée à partir de la constante d'équilibre suivant la loi de van't Hoff (équation (IV-37)).

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T} \right)_p = \frac{H_N^\circ}{RT^2} \quad N = \text{W, A,B,C ou D} \quad (\text{IV-37})$$

Les enthalpies d'excès H_i^E et H_w^E sont calculées à partir des coefficients d'activité selon les équations (IV-38) et (IV-39).

$$H_i^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV-38})$$

$$H_w^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV-39})$$

Une chaleur d'absorption est calculée pour un avancement de réaction ξ_N , pour chacune des réactions N , à partir des enthalpies standards et d'excès précédemment calculées. Le degré d'avancement est déterminé à partir de la spéciation obtenue après la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeur.

$$Q_N (\text{kJ}) = \xi_N \sum (H_N^\circ + \nu_i H_i^E) \quad N = W, A, B, C \text{ ou } D \quad (\text{IV-40})$$

L'enthalpie H_G de dissolution physique de CO₂ (réaction G) est calculée à partir de l'énergie de Gibbs suivant la relation de Gibbs-Helmoltz (équation IV-41).

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_G}{T^2} \quad (\text{IV-41})$$

L'énergie libre de Gibbs associée à la réaction G, notée $\Delta_r G$, est calculée par l'équation (IV-42) obtenue à partir de l'équation (IV-23).

$$\begin{aligned} \Delta_r G = & RT \ln H_{\text{CO}_2, w}(T, p_w^s) + RT \ln \left[\gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} \exp \left[\frac{\nu_{\text{CO}_2}^\infty (p - p_w^s)}{RT} \right] \right] \\ & - RT \ln (\phi_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} p) \end{aligned} \quad (\text{IV-42})$$

En combinant les équations (IV-41) et (IV-42), l'enthalpie de dissolution physique du CO₂ est donnée par l'équation (IV-43).

$$H_G (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{CO}_2) = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln H_{\text{CO}_2}(T, p_w^s)}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{CO}_2}}{\partial T} + \frac{\partial (\nu_{\text{CO}_2}^\infty (p - p_w^s) / RT)}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_{\text{CO}_2}}{\partial T} \right] \quad (\text{IV-43})$$

L'enthalpie de dissolution H_s du CO₂ dans la solution aqueuse d'amine est la combinaison de la dissolution physique H_G et de la chaleur d'absorption Q_N rapportée à une mole de gaz dissout (équation (IV-44)).

$$H_s (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{CO}_2) = H_G + \frac{1}{n_{\text{CO}_2}^{\text{dis}}} \sum_N Q_N \quad (\text{IV-44})$$

IV-2-2 Application du modèle rigoureux aux systèmes {CO₂-H₂O-amine}

Le modèle nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres comme les constantes d'équilibre des réactions considérées. Dans la littérature et pour une même amine, on peut trouver des corrélations pour les constantes d'équilibre associées à la protonation de l'amine (K_A) et à la formation du carbamate (K_D) en fonction de la température qui sont plus ou moins différentes d'un auteur à l'autre. Ces corrélations sont généralement effectuées avec des constantes d'équilibre expérimentales déterminées par des techniques potentiométriques ou calorimétriques. Les paramètres de corrélation (q_1, q_2, q_3, q_4) peuvent également être ajustés comme les paramètres d'interaction ($\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$) dans l'étape d'optimisation générale du modèle thermodynamique. Ceci concerne plus particulièrement le cas de la formation du carbamate pour laquelle il existe peu de travaux expérimentaux pour une corrélation exclusive de la constante d'équilibre.

Corrélations utilisées pour la constante d'équilibre K_A

L'ensemble des références des corrélations de K_A utilisées dans le modèle est indiqué dans le tableau IV-9. Nous avons testé chaque constante d'équilibre de protonation K_A présentée dans le tableau IV-9 pour la corrélation des données d'équilibre liquide vapeur et le calcul de l'enthalpie de dissolution. Dans le cas où plusieurs corrélations étaient disponibles pour une même constante, chacune a été testée.

Tableau IV-9. Référence des corrélations des constantes de protonation K_A .

Amine	source	T / K	source	technique
AMP	Kuranov <i>et al.</i> [28]	293 - 333	Littel <i>et al.</i> [108]	potentiométrie
MEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	273 - 323	Bates et Pinching [96]	potentiométrie
MDEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	298 - 598	Oscarson <i>et al.</i> [109]	calorimétrie
MDEA	Kuranov <i>et al.</i> [28]	293 - 333	Schwabe <i>et al.</i> [110]	potentiométrie
MDEA	Kamps <i>et al.</i> [37]	278 - 422	Kamps <i>et al.</i> [111]	potentiométrie
DEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	298 - 598	Oscarson <i>et al.</i> [109]	potentiométrie
DEA	Benamor et Aroua [43]	273 - 353	Perrin <i>et al.</i> [112]	potentiométrie
DEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	293 - 353	Bottinger <i>et al.</i> [97]	optimisation

Pour l'AMP, Kuranov *et al.* [28] ont ajusté leur corrélation de K_A avec les constantes d'équilibre de protonation de Littel *et al.* [108] obtenues par potentiométrie entre 293 K et 333 K. Malgré le fait que les données expérimentales aient été déterminées pour une gamme de température restreinte, les auteurs ont utilisé leur corrélation jusqu'à 413 K dans leur modèle. Nous avons donc supposé que cette corrélation est valide dans notre domaine de température (323 K - 373 K).

Pour la MEA, Bottinger *et al.* [97] ont ajusté leur corrélation de K_A avec les constantes d'équilibre de Bates et Pinching [96] obtenues par potentiométrie entre 273 K et 323 K. Nous avons testé cette corrélation jusqu'à 343 K avec des données expérimentales déterminées au laboratoire par potentiométrie.

Pour la MDEA et la DEA, nous avons trouvé trois corrélations différentes de la constante de protonation K_A en fonction de la température.

Pour la MDEA, Oscarson *et al.* [9] ont ajusté leur corrélation de K_A avec leurs données potentiométriques et calorimétriques [109] entre 298 K et 598 K. Comme avec l'AMP, Kuranov *et al.* [28] ont ajusté leurs corrélations de K_A avec les données de Littel *et al.* [108] entre 293 K et 333 K, et utilisent cette corrélation jusqu'à 413 K. Kamps *et al.* [37] ont corrélié K_A avec leurs constantes de protonation déterminées par potentiométrie entre 278 K et 368 K [111]. Comme Kuranov *et al.* [28], ils ont utilisé leur corrélation jusqu'à 422 K. La cohérence de leur corrélation au-delà de 368 K a été vérifiée avec les valeurs expérimentales d'Oscarson *et al.* [109].

Pour la DEA, Oscarson *et al.* [9] ont ajusté leur corrélation de K_A avec leurs données potentiométriques et calorimétriques [109] entre 298 K et 598 K. Bottinger *et al.* [97] ont ajusté les paramètres de leur corrélation de K_A simultanément avec les autres paramètres de leur modèle. Pour l'ajustement de leur modèle, Bottinger *et al.* [97] disposaient de données spectroscopiques, c'est-à-dire, d'informations complémentaires sur la spéciation. Benamor et Aroua [43] ont ajusté leur corrélation de K_A avec les valeurs de Perrin *et al.* [112] déterminées par potentiométrie entre 273 K et 353 K.

Comparaison entre corrélations de la constante d'équilibre K_A et données expérimentales

Les trois corrélations de la constante de protonation de MDEA utilisées dans le modèle sont comparées en figure IV-2. Elles sont tracées en fonction de la température avec les valeurs expérimentales d'Oscarson *et al.* [109], de Kamps *et al.* [111], de Schwabe *et al.* [110], de Kim *et al.* [113] et de Littel *et al.* [108]. Un bon accord est observé entre les corrélations d'Oscarson *et al.* [9] (tirets) et de Kamps *et al.* [37] (pointillés). La corrélation de Kuranov *et al.* [28] (trait plein) montre une évolution différente avec la température par rapport à celles d'Oscarson *et al.* [9] et de Kamps *et al.* [37]. Cette corrélation uniquement basée sur les valeurs de Littel *et al.* [108] n'est pas en accord avec l'ensemble des données expérimentales. Elle n'a été utilisée dans ce travail que pour tester l'influence de la "qualité" de la corrélation sur le calcul d'une enthalpie de dissolution.

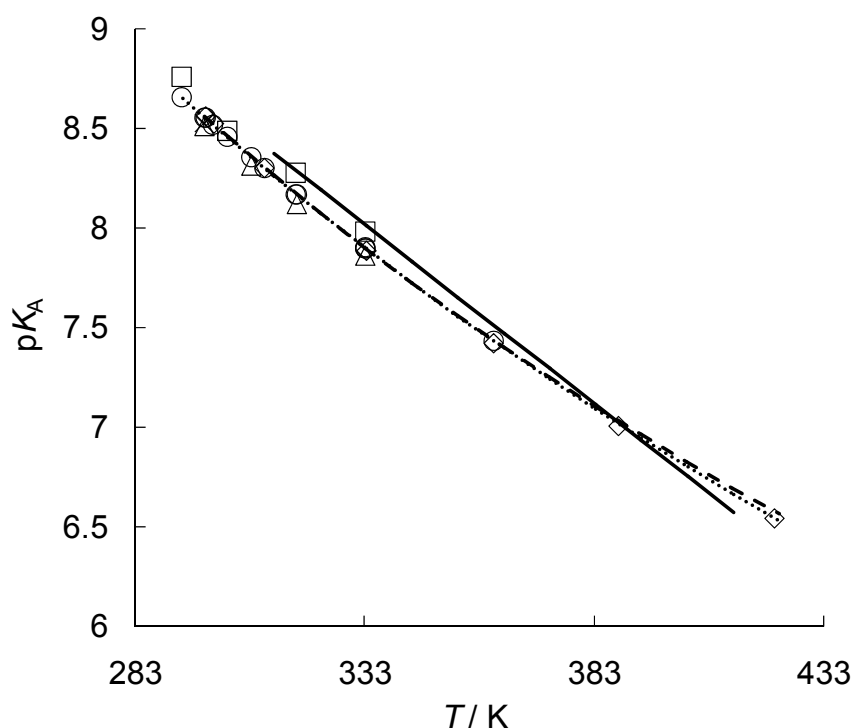


Figure IV-2. Constante d'équilibre de protonation de MDEA (pK_A) en fonction de la température T entre 313 K et 413 K. Valeurs expérimentales de : \diamond , Oscarson *et al.* [109]; \circ , Kamps *et al.* [111]; \triangle , Schwabe *et al.* [110]; \times , Kim *et al.* [106]; \square , Littel *et al.* [108] ; corrélation donnée par: (--) Oscarson *et al.* [9]; (...) Kamps *et al.* [37] ; (—) Kuranov *et al.* [28].

Les trois corrélations de la constante de protonation de DEA (Oscarson *et al.* [9] Benamor et Aroua [43], Bottinger *et al.* [97]) testées dans le modèle sont comparées en figure IV-3. Elles sont tracées en fonction de la température avec les valeurs expérimentales de Blauwhoff *et al.* [114], d'Oscarson *et al.* [109], de Bower *et al.* [115] et de Chremos et Zimmerman [116]. Un bon accord est observé entre les corrélations d'Oscarson *et al.* [9] (tirets), de Benamor et Aroua [43] (points) et les données de Oscarson *et al.* [109] (carrés) et de Bower *et al.* [115] (cercles). La corrélation de Bottinger *et al.* [97] (trait plein) est décalée par rapport aux deux autres; leur constante d'équilibre plus élevée reste cependant cohérente avec les constantes mesurées par Blauwhoff *et al.* [114] (losanges). Les valeurs de Blauwhoff *et al.* [114] ont été déterminées en 1981, c'est-à-dire entre les valeurs de Bower *et al.* [115] (mesurées en 1962) et Oscarson *et al.* [109] (mesurées en 1989). Nous n'avons pas jugé plus particulièrement la validité des mesures et les 2 types de corrélation ont été testés dans notre modèle.

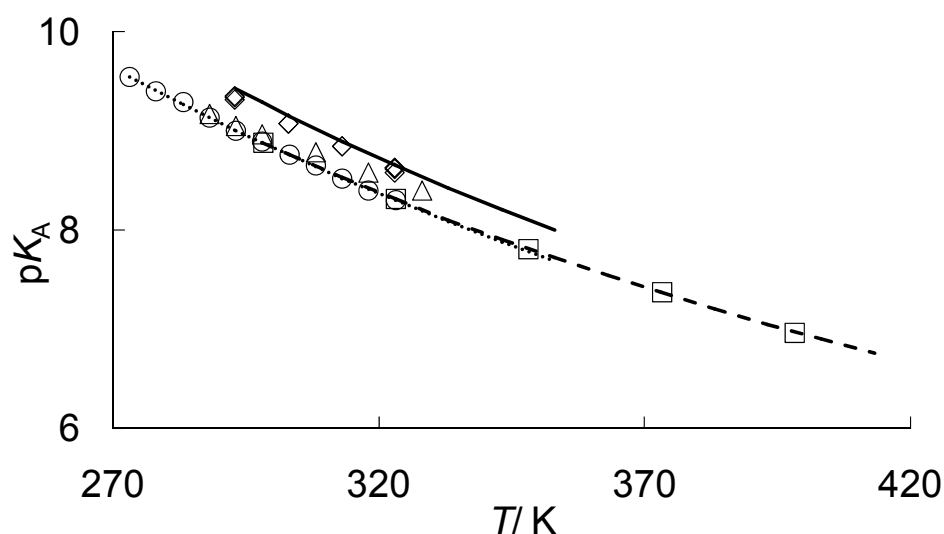


Figure IV-3. Constante d'équilibre de protonation de DEA (pK_A) en fonction de la température T . Valeurs expérimentales : \diamond , Blauwhoff *et al.* [114]; \square Oscarson *et al.* [109]; \circ , Bower *et al.* [115]; \triangle , Chremos et Zimmerman [116]; corrélation donnée par: (--) Oscarson *et al.* [9]; (---) Benamor et Aroua [43]; (—) Bottinger *et al.* [97].

Corrélations utilisées pour la constante d'équilibre K_D

Les références pour les corrélations des constantes d'équilibre de formation de carbamate K_D testées dans notre modèle sont présentées dans le tableau IV-10 avec les méthodes employées.

Tableau IV-10. Référence pour les corrélations des constantes de formation du carbamate.

Amine	source	T / K	technique
AMP	Xu <i>et al.</i> [99]	313 - 373	optimisation
MEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	273 - 353	optimisation
DEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	300 - 422	optimisation
DEA	Aroua <i>et al.</i> [100]	303 - 333	potentiométrie
DEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	293 - 353	optimisation

Pour l'AMP, Xu *et al.* [99] ont ajusté leur paramètre de corrélation de K_A dans l'optimisation générale de leur modèle thermodynamique. Cette corrélation ne repose pas sur une étude exclusive de la formation de carbamate et les paramètres peuvent ne représenter que des paramètres d'ajustement du modèle.

Pour MEA, Bottinger *et al.* [97] ont obtenu leurs paramètres en suivant la même démarche que Xu *et al.* [99] avec l'AMP.

Pour DEA, nous avons testé trois corrélations de la constante d'équilibre de formation du carbamate K_D . Celle d'Oscarson *et al.* [9] et celle de Bottinger *et al.* [97] proviennent, comme précédemment, de l'optimisation de leur modèle thermodynamique. Aroua *et al.* [100] ont ajusté leur corrélation de K_D avec les constantes d'équilibre qu'ils ont mesuré par potentiométrie entre 303 K et 333 K en étudiant la neutralisation de DEACOO⁻ par NaOH. Les trois corrélations de K_D pour DEA utilisées dans le modèle sont comparées en figure IV-4. L'évolution de la constante de formation du carbamate avec la température diffère selon la corrélation utilisée. On notera cependant, que les évolutions avec la température sont proches pour les corrélations d'Oscarson *et al.* [9] (tirets) et de Bottinger *et al.* [97] (trait plein). Les corrélations sont cependant très différentes de celles obtenues par Aroua *et al.* [100] (points), les seules basées sur des mesures expérimentales de formation de carbamate. Les 3

corrélations ont été testées afin de noter l'influence de cette constante sur le calcul de l'enthalpie de dissolution.

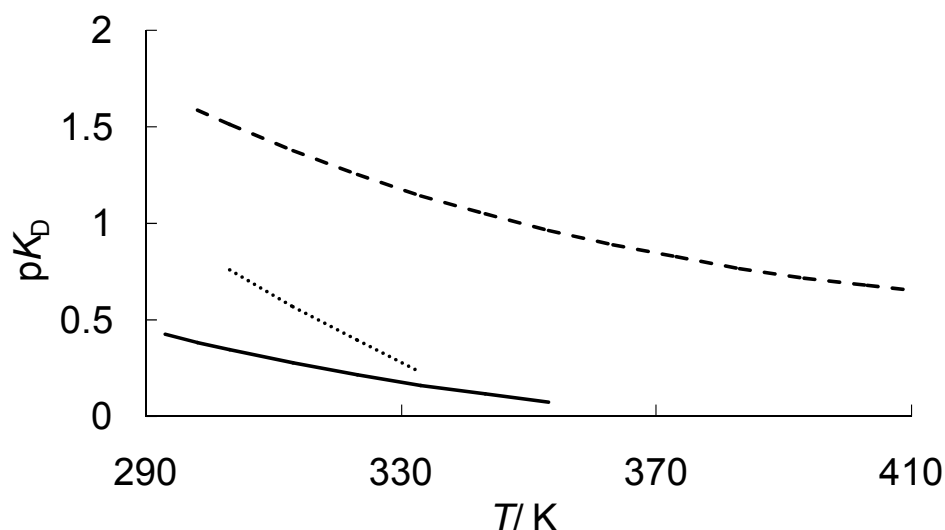


Figure IV-4. Constante d'équilibre de formation de carbamate de DEA (pK_D) en fonction de la température T : corrélation donnée par: (--) Oscarson *et al.* [9]; (····) Aroua *et al.* [100]; (—) Bottinger *et al.* [97].

Données d'équilibres liquide-vapeur utilisées pour la régression des paramètres d'interaction β dans le modèle de Pitzer.

Les données d'équilibre (T_i , p_i , α_i , m_i) issues de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction $\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$ sont indiquées dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11. Données d'équilibre liquide vapeur utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer $\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$.

Amine	sources	$m_{\text{amine}} / \text{mol.kg}^{-1}$	T / K	$p_{\text{CO}_2} / \text{MPa}$	n
AMP	[21]	2 - 6	313 - 353	< 5 MPa	66
MDEA	[21,28]	2 - 4	313 - 413	< 5 MPa	89
MEA	[25,44,51,54]	2 - 7	313 - 413	< 3 MPa	110
DEA	[51]	3,17	310 - 394	< 5 MPa	37

Résultats obtenus dans la régression des paramètres d'interaction

En tout, 14 jeux de paramètres d'interaction $\beta_{i,j}^0$ et $\beta_{i,j}^1$ ont été déterminés : 1 pour l'AMP, 1 pour la MEA, 3 pour la MDEA et 9 pour la DEA.

Pour la MDEA, les 3 jeux de paramètres correspondent à trois constantes de protonation testées. Pour la DEA, les 9 jeux de paramètres correspondent à trois constantes de protonation testées avec trois constantes de formation de carbamate. Les 14 jeux de paramètres d'interaction sont reportés en annexes dans les tableaux A-24 à A-37.

Nous avons testé la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeur obtenue avec chaque jeu. Pour cela, nous avons calculé les déviations standards moyennes (ASD) obtenues entre les pressions d'équilibre calculées et les pressions d'équilibre expérimentales de la littérature (équation (IV-45)). Les résultats sont présentés dans le tableau IV-12.

$$ARD(\%) = 100 \times \sum_i^n \frac{abs\left(\frac{p_{exp}^i - p_{cal}^i}{p_{exp}^i}\right)}{n} \quad (IV-45)$$

Tableau IV-12. Déviation standard moyenne sur les n pressions d'équilibre.

Amine	K_A	K_D	ARD/%	n
AMP	Kuranov <i>et al.</i> [28]	Xu <i>et al.</i> [99]	16,5	155
MDEA	Kuranov <i>et al.</i> [28]	/	7,0	89
MDEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	/	6,5	89
MDEA	Kamps <i>et al.</i> [37]	/	6,1	89
MEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	Bottinger <i>et al.</i> [97]	54,2	110
DEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	Oscarson <i>et al.</i> [9]	25,9	37
DEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	Bottinger <i>et al.</i> [97]	7,2	37
DEA	Oscarson <i>et al.</i> [9]	Aroua <i>et al.</i> [100]	13,0	37
DEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	Oscarson <i>et al.</i> [9]	25,4	37
DEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	Bottinger <i>et al.</i> [97]	7,0	37
DEA	Bottinger <i>et al.</i> [97]	Aroua <i>et al.</i> [100]	12,5	37
DEA	Benamor et Aroua [43]	Oscarson <i>et al.</i> [9]	24,6	37
DEA	Benamor et Aroua [43]	Bottinger <i>et al.</i> [97]	6,8	37
DEA	Benamor et Aroua [43]	Aroua <i>et al.</i> [100]	12,1	37

Pour la MDEA, les différences observées sur les corrélations de la constante de protonation n'ont pas d'influence significative sur la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeur (même valeur d'ARD).

Pour la DEA, les différentes corrélations de la constante de protonation conduisent à une ARD comparable. Les différences, en termes de corrélation des données d'équilibre, sont liées au choix de la corrélation de la constante de formation du carbamate. La corrélation d'Oscarson *et al.* [9] conduit systématiquement à une ARD de 25 %, celle de Bottinger *et al.* [97] à 13 % et celle d'Aroua *et al.* [100] à 7 %.

Pour mieux voir les différences dues au choix de la constante K_D dans la corrélation des données d'équilibre, nous avons calculé les pressions d'équilibre à partir du modèle, en utilisant la constante de protonation K_A d'Oscarson *et al.* [9] et les trois constantes K_D [9,97,100]. De manière analogue, pour comparer l'influence de K_A , nous avons calculé les pressions d'équilibre en utilisant la constante K_D donnée par Bottinger *et al.* [97] et les trois

constantes K_A [9,43,97]. Les résultats sont présentés en figures IV-5 et IV-6 avec les pressions d'équilibre issues de la littérature [51] qui ont été utilisées pour ajuster le modèle.

Dans le cas de l'influence de la corrélation de la constante de formation du carbamate, les pressions calculées en utilisant la constante K_D d'Oscarson *et al.* [9] sont largement sous-estimées aux forts taux de charge. Pour cette raison, la constante K_D d'Oscarson *et al.* [9] ne sera pas utilisée dans la suite pour le calcul de l'enthalpie de dissolution.

Dans le cas de l'étude de l'influence de la corrélation des constantes de protonation, les pressions d'équilibre sont reproduites convenablement, quel que soit le choix de la corrélation.

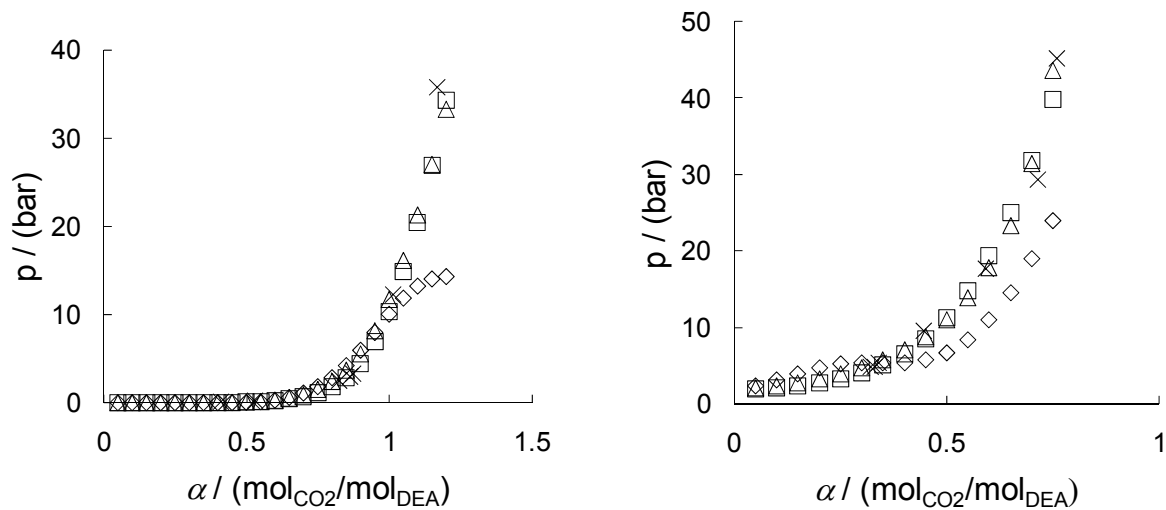


Figure IV-5. Pressions totales d'équilibre en fonction du taux de charge ($m_{\text{DEA}} = 3,17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$): \times , pressions expérimentales [51]; pressions corrélées en utilisant K_D donnée par \diamond , Oscarson *et al.* [9]; \square , Bottinger *et al.* [97]; \triangle , Aroua *et al.* [100]. (A gauche $T = 310 \text{ K}$, à droite, $T = 394 \text{ K}$).

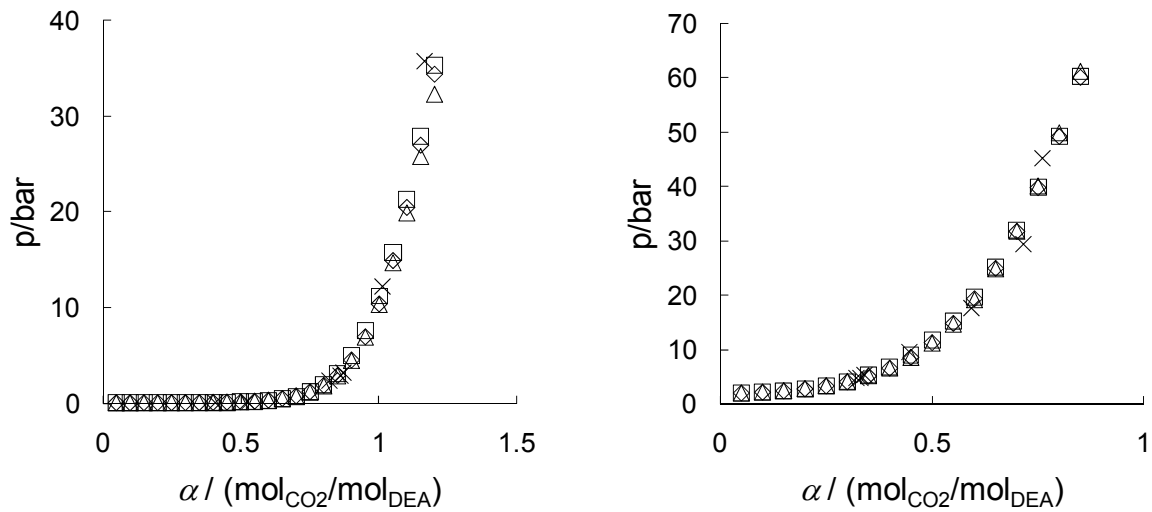


Figure IV-6. Pressions totales d'équilibre en fonction du taux de charge à ($m_{\text{DEA}} = 3,17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) : \times , pressions expérimentales [51] ; pressions corrélées en utilisant K_A donnée par : \diamond , Oscarson *et al.* [9]; \square , Bottinger *et al.* [97]; \triangle , Benamor et Aroua [43]. (A gauche $T = 310 \text{ K}$, à droite, $T = 394 \text{ K}$).

Calcul de la spéciation

Le programme d'optimisation conduit à la détermination d'une spéciation en fonction des conditions de pression, du taux de charge, de température et de composition en amine. Il existe peu de travaux expérimentaux sur la spéciation. Cependant toutes les spéciations obtenues avec le modèle semblent cohérentes et en accord avec les travaux de spéciation de Bottinger *et al.* [97]. L'influence de la corrélation de la constante de protonation sur la spéciation est faible, comme le montre les résultats obtenus avec le système {CO₂-H₂O-MDEA 15 mass.%} à 322,5 K, présentés en figure IV-7.

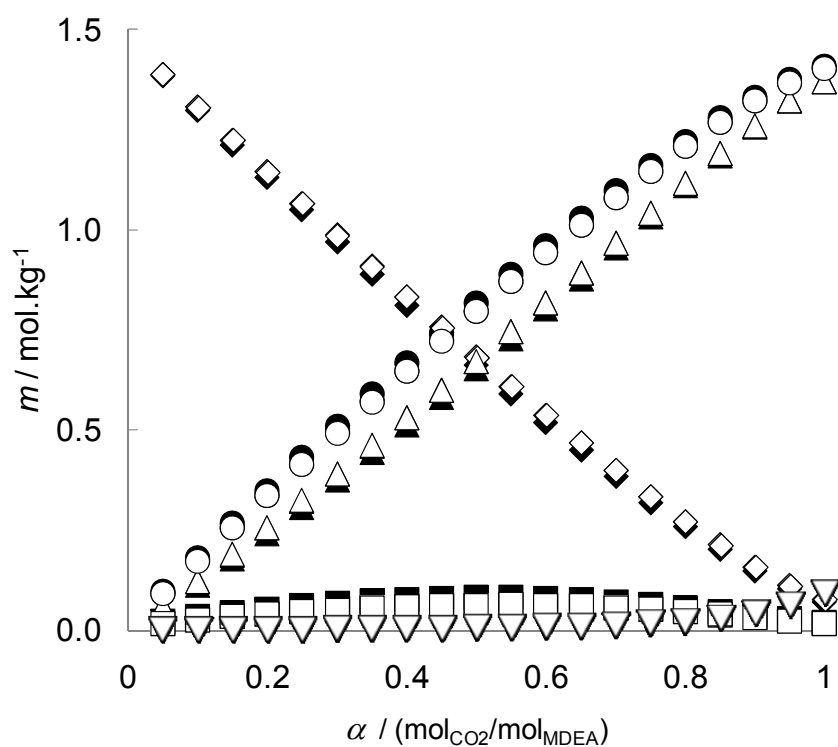


Figure IV-7. Spéciation pour le système $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MDEA 15 mass.}\%$ à $322,5\text{ K}$: \diamond , MDEA; \circ , MDEAH⁺; \triangle , HCO₃⁻; \square , CO₃²⁻; ∇ , CO₂; obtenue à partir de la corrélation donnée par: en blanc, Oscarson *et al.* [9]; en gris, Kamps *et al.* [37]; en noir, Kuranov *et al.* [28].

Test de la prédiction de pressions d'équilibre du modèle –comparaison avec nos données expérimentales

Nous avons calculé des pressions d'équilibres pour les mêmes conditions de température (322,5 K et 372,9 K) et de composition (15 mass.% et 30 mass.%) que nos données expérimentales à partir de chacun des jeux de paramètres d'interactions déterminées. Le modèle reproduit nos données de solubilité (p , T , α , m_{amine}) avec un écart relatif inférieur à 10 % (c. f. annexes B-2).

Par exemple pour la MDEA, les pressions totales d'équilibre p calculées par le modèle à 372,9 K sont tracées avec nos données expérimentales [93] en fonction du taux de charge α en figure IV-8. Nous avons ensuite testé les 3 corrélations précédemment citées pour la constante K_A , les résultats obtenus sont proches, cependant, on note une légère sous-estimation systématique des pressions aux forts taux de charge.

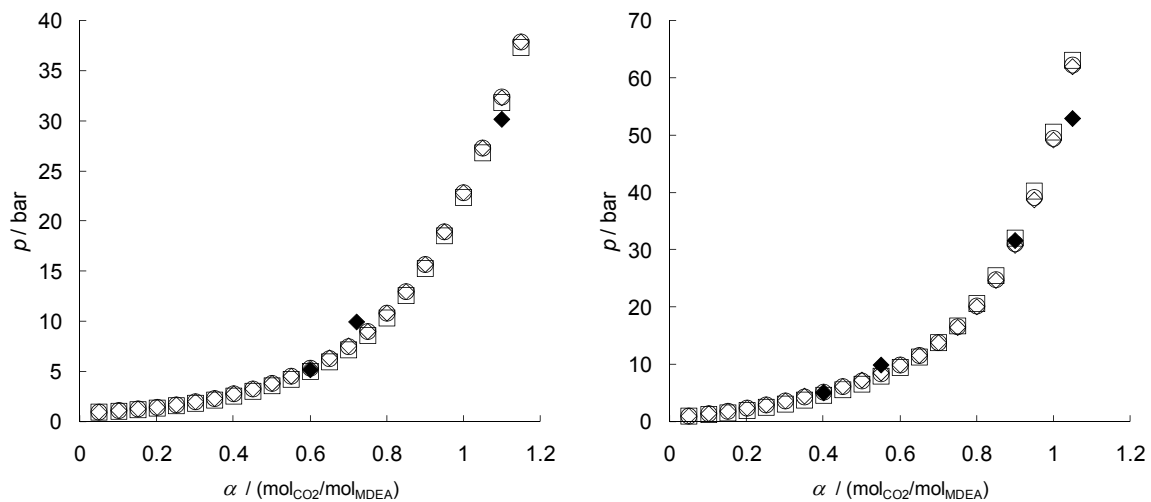


Figure IV-8. Pressions totales d'équilibre en fonction du taux de charge à $T = 372,9$ K: \blacklozenge , valeurs expérimentales [93] ; \diamond Oscarson *et al.* [9] ; \circ Kamps *et al.* [37] ; \square Kuranov *et al.* [28]. (à gauche MDEA 15 mass.%, à droite MDEA 30 mass.%).

Calcul de l'enthalpie de dissolution – comparaison avec les données expérimentales

L'enthalpie de dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'AMP, de MDEA, de MEA et de DEA a été calculée pour deux températures (322,5 K et 372,9 K) et deux compositions (15 mass.% et 30 mass.%). Nous avons calculé des enthalpies à partir de chacun des jeux de paramètres d'interactions déterminés préalablement. Les enthalpies de dissolution sont calculées en kJ·mol⁻¹ de CO₂ dissoute. Les enthalpies calculées sont comparées avec nos valeurs expérimentales obtenues à 0,5 MPa en figures IV-9 (AMP), IV-10 (MDEA), IV-11 (MEA) et IV-12 (DEA). La comparaison est effectuée dans le domaine des faibles taux de charge jusqu'à la limite de saturation de la solution. Il faut noter que le seul point réellement à l'équilibre accessible par notre technique est celui à la limite de saturation. Au delà le système est diphasique avec un excès de gaz. Jusqu'à la saturation, l'enthalpie de dissolution mesurée correspond à l'enthalpie calculée à laquelle il faudrait ajouter une correction de pression. Cette correction de pression est effectuée à partir des enthalpies résiduelles du CO₂ dans la phase liquide et dans la phase vapeur. La correction est détaillée dans la troisième partie. Cependant, il apparaît qu'entre 0,1 MPa et 0,5 MPa, cette correction demeure inférieure à notre incertitude expérimentale.

Système {CO₂-H₂O-AMP}

Pour l'AMP, l'effet exothermique calculé augmente aux faibles taux de charge alors qu'expérimentalement on observe un plateau en-dessous de $\alpha = 0,5$. Entre 0,5 et la limite de saturation, $\alpha = 1,0$ à 322,5 K et $\alpha = 0,7$ à 372,9 K, on note un bon accord entre les valeurs d'enthalpies calculées et celles mesurées.

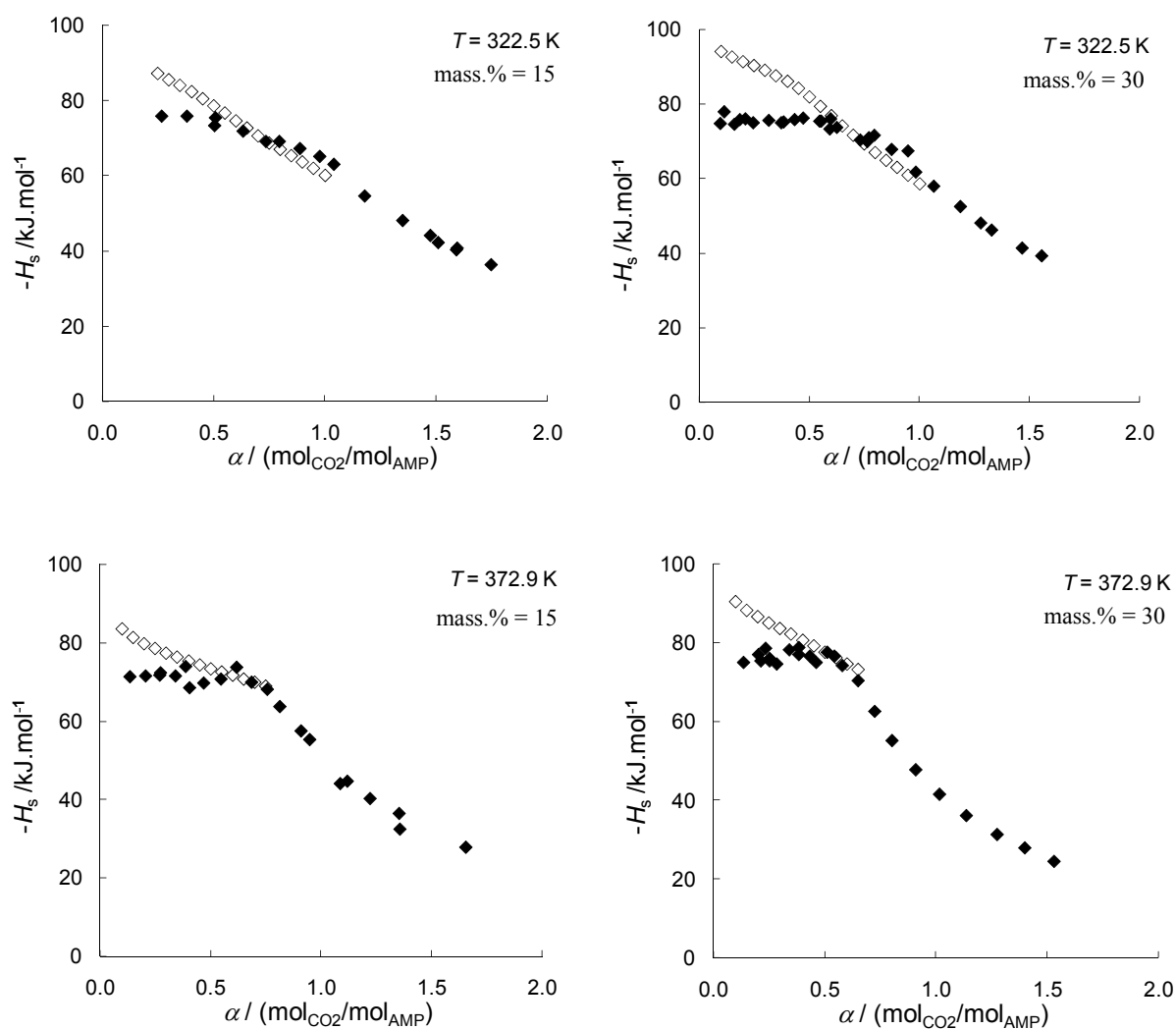


Figure IV-9. Enthalpie de dissolution du CO₂ dans des solutions d'AMP en fonction du taux de charge: ◆, enthalpies expérimentales ; ◇, enthalpies calculées.

Système {CO₂-H₂O-MDEA}

Pour la MDEA, nous avons calculé l'enthalpie avec les trois jeux de paramètres d'interaction ajustés à partir des trois constantes de protonation. Aux bas taux de charge, un plateau est observé pour toutes les enthalpies calculées, en accord avec les enthalpies expérimentales.

A 322,5 K, cependant l'effet exothermique calculé pour le plateau est inférieur d'environ 15 % par rapport à celui du plateau expérimental. A cette température, le choix de la constante de protonation n'entraîne aucune différence significative dans le calcul de l'enthalpie, les 3 séries de points sont superposées (écart relatif de 0,5 %).

A 372,9 K, les enthalpies calculées sont dépendantes du choix de la constante de protonation à utiliser dans le modèle. Les enthalpies calculées à partir des constantes K_A d'Oscarson *et al.* [9] et de Kamps *et al.* [37] sont en bon accord avec nos données expérimentales avec un écart relatif moyen de l'ordre de 5 %. Si on utilise la constante de Kuranov *et al.* [28], l'effet exothermique est supérieur aux valeurs expérimentales avec un écart relatif d'environ 15 %. Nous avons vu précédemment que la corrélation de Kuranov *et al.* [28] était la moins bien ajustée à l'ensemble des données K_A expérimentables issues de la littérature.

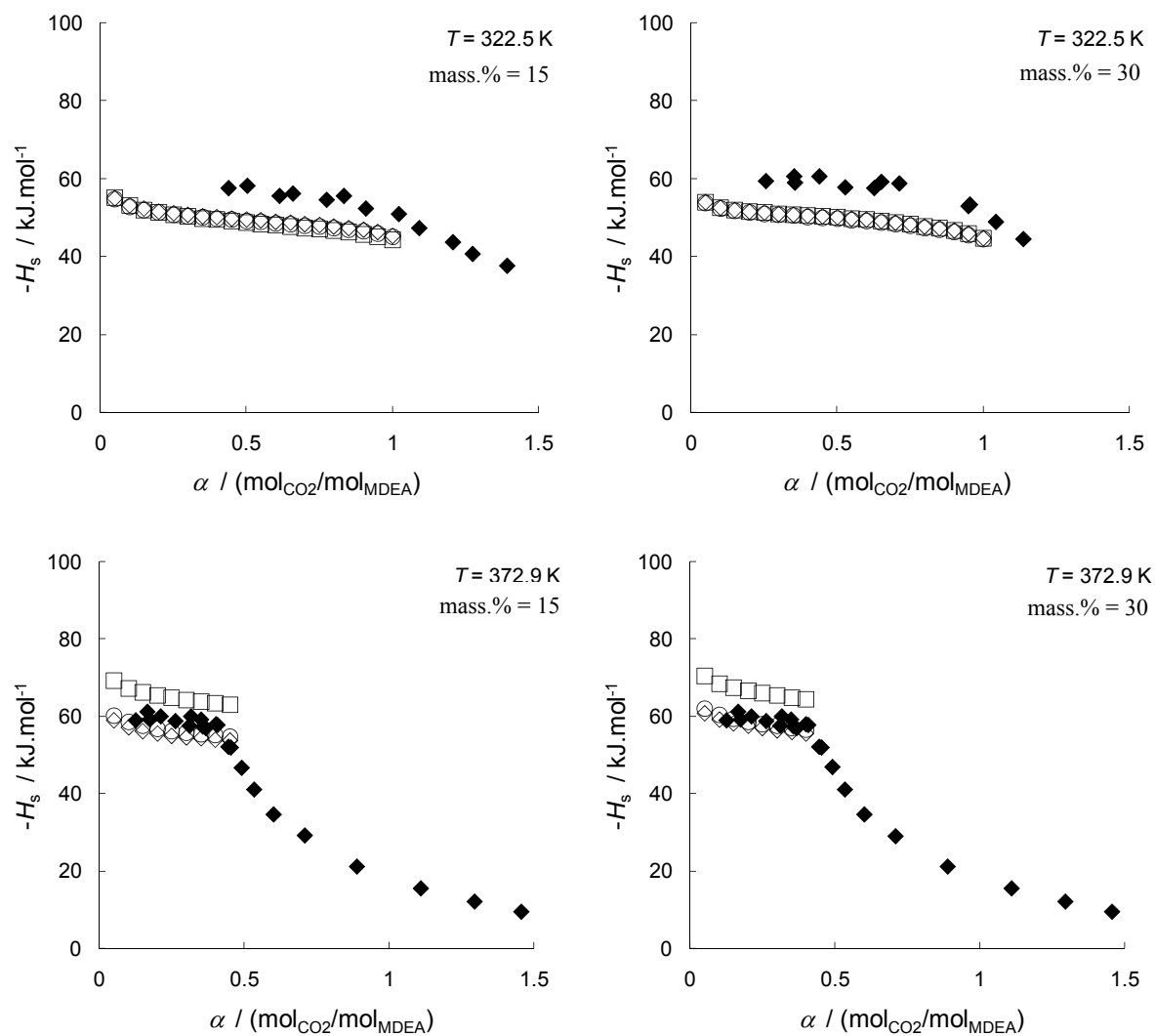


Figure IV-10. Enthalpie de dissolution du CO_2 dans des solutions de MDEA en fonction du taux de charge: \blacklozenge , données expérimentales [92,93] ; données calculées avec K_A donné par \diamond Oscarson *et al.* [9] ; \circ Kamps *et al.* [37] ; \square Kuranov *et al.* [28].

Système {CO₂-H₂O-MEA}

Pour la MEA, un plateau aux bas taux de charge est observé à la fois pour les enthalpies calculées comme pour les enthalpies expérimentales.

A 322,5 K, l'effet exothermique calculé est légèrement inférieur aux enthalpies expérimentales. L'écart relatif est de l'ordre de 5 %.

A 372,9 K, un bon accord entre les enthalpies calculées et expérimentales est observé pour les taux de charge compris entre 0,3 et 0,5.

Pour les solutions de MEA 15 mass.%, nous avons une certaine dispersion de nos points expérimentaux aux faibles taux de charge ($\alpha < 0,3$). Les enthalpies expérimentales "décrochent" du plateau théorique. Cet écart peut être attribué à la technique expérimentale qui ne permet pas de mesurer, avec la même qualité, les enthalpies de dissolution aux trop faibles taux de charge, cela en raison notamment du contrôle délicat des faibles débits en gaz.

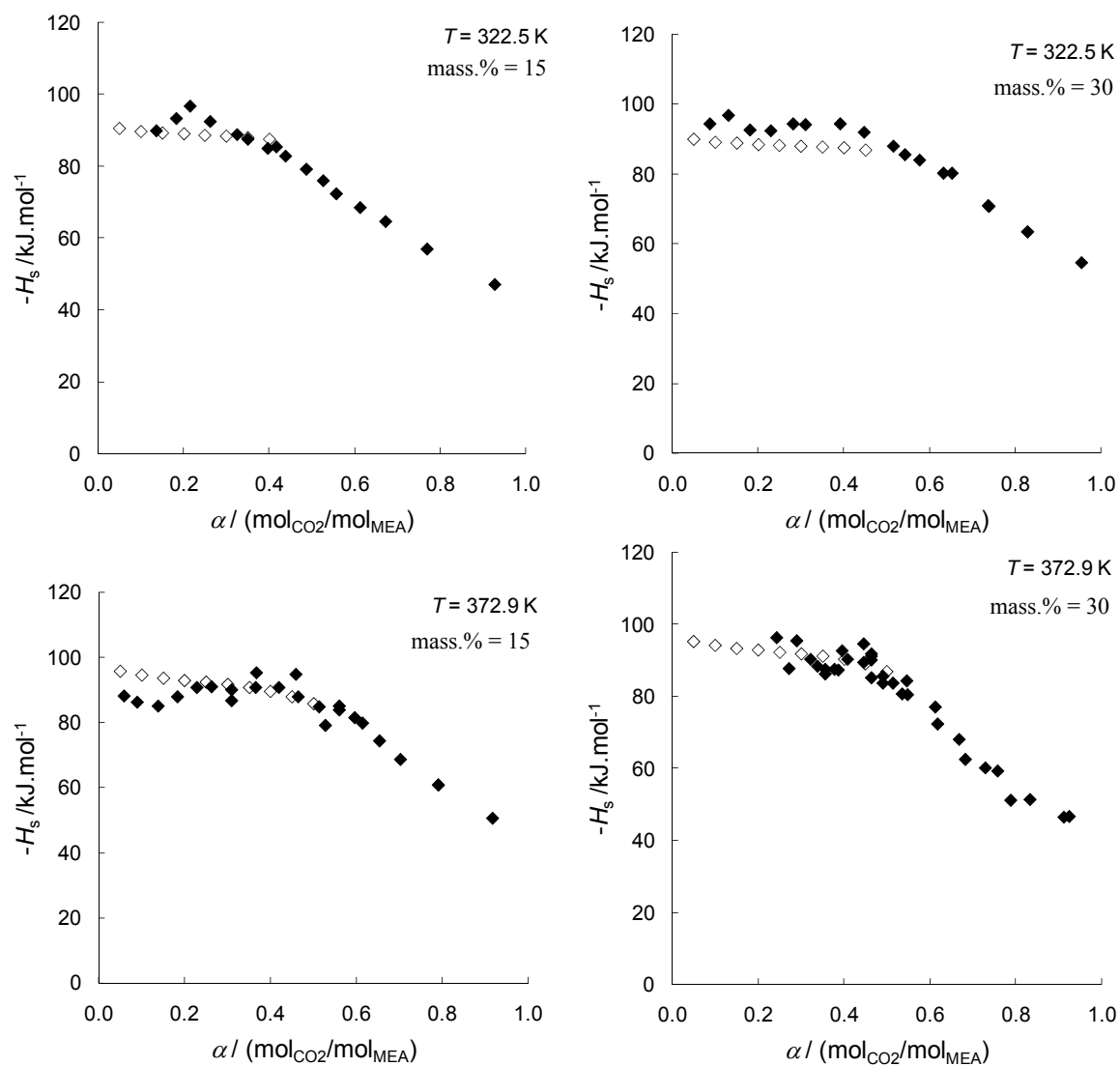


Figure IV-11. Enthalpie de dissolution du CO₂ dans des solutions de MEA en fonction du taux de charge: \blacklozenge , données expérimentales ; \diamond , données calculées.

Système {CO₂-H₂O-DEA}

Pour la DEA, nous avons calculé l'enthalpie avec les six jeux de paramètres d'interaction ajustés à partir des trois constantes de protonation (Oscarson *et al.* [9], Aroua et Benamor [43], Bottinger *et al.* [97]) et des deux constantes de formation de carbamate retenues (Aroua *et al.* [100], Bottinger *et al.* [97]).

Aux faibles taux de charge ($\alpha < 0,5$), des plateaux expérimentaux sont observés alors que l'effet exothermique calculé continue d'augmenter légèrement. A 322,5 K et à 372,5 K, les enthalpies calculées entourent nos valeurs expérimentales, cependant en fonction du jeu de paramètres utilisé, les valeurs de l'enthalpie calculées varient beaucoup. Par exemple, pour la solution de DEA 15 mass.%, les écarts entre enthalpies calculées peuvent atteindre 30 kilojoules par mole de CO₂.

On peut noter l'influence particulière de la constante de formation de carbamate sur la valeur de l'enthalpie calculée; à chaque fois l'effet exothermique obtenu, en utilisant la constante d'Aroua *et al.* [100], est supérieur à celui obtenu en utilisant celle de Bottinger *et al.* [97]. Cette tendance est bien visible pour la solution de DEA 30 mass.%.

L'influence de la constante de protonation sur la valeur de l'enthalpie est moins nette. Cependant on peut remarquer qu'à 322,5 K, l'effet exothermique des enthalpies calculées augmente légèrement selon le choix de la constante de protonation dans le sens Oscarson *et al.* [9], Aroua et Benamor [43], Bottinger *et al.* [97].

Le choix des corrélations K_A et K_D influe beaucoup dans le calcul de l'enthalpie de dissolution. L'association des corrélations des constantes K_A d'Oscarson *et al.* [9] et K_D d'Aroua *et al.* [100] semble être celle qui reproduit le mieux nos données; pour des taux de charge compris entre 0,3 et 0,5 ; un écart relatif de 5 % est observée entre les enthalpies calculées et expérimentales. De plus, il est intéressant de souligner que parmi toutes les constantes d'équilibres (K_A et K_D) utilisées dans le modèle pour la DEA, seules celles d'Oscarson *et al.* [9] (K_A) et de Aroua *et al.* [100] (K_D) sont corrélées sur des constantes d'équilibre expérimentales et non ajustées dans le programme d'optimisation.

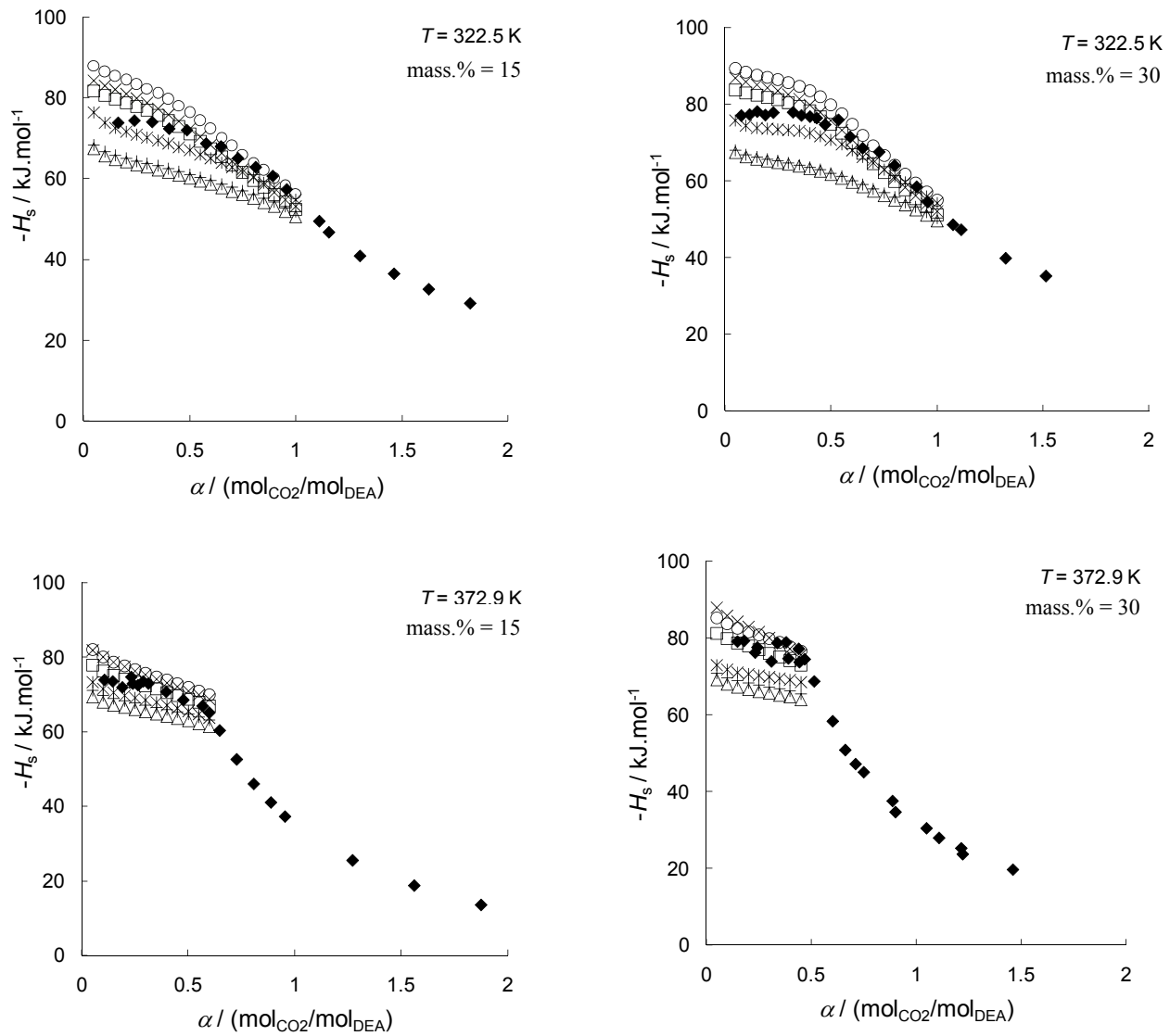


Figure IV-12. Enthalpie de dissolution du CO₂ dans une solution de DEA 15 mass.% en fonction du taux de charge à $T = 322,5 \text{ K}$: \blacklozenge , données expérimentales ; données calculées le couple (K_A / K_D) donné par : \triangle , (Oscarson *et al.* [9] / Bottinger *et al.* [97]); \square , (Oscarson *et al.* [9] / Aroua *et al.* [100]); $*$, (Bottinger *et al.* [97] / Bottinger *et al.* [97]); \circ , (Bottinger *et al.* [97] / Aroua *et al.* [100]); $+$, (Benamor et Aroua [43] / Bottinger *et al.* [97]); \times , (Benamor et Aroua [43] / Aroua *et al.* [97]).

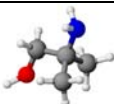
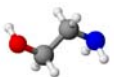
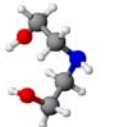
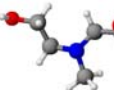
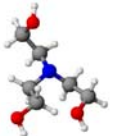
**Chapitre V : Discussion générale concernant
l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans les solutions
aqueuses d'amine**

V-1 Analyse des résultats expérimentaux

On distinguera les amines en fonction de leur basicité et de l'encombrement stérique sur l'atome d'azote. La discussion sur les enthalpies est menée avec nos résultats expérimentaux obtenus autour de 0,5 MPa.

Les réactions entre le CO₂ et l'amine dépendent de la basicité (pK_A) de l'amine. L'influence de la basicité de l'amine sur l'enthalpie de dissolution du CO₂ est représentée en figure (V-1). On remarque une augmentation de l'effet exothermique en fonction du pK_A , excepté pour l'AMP. Sur la figure V-1, on remarque que l'effet exothermique de l'enthalpie augmente linéairement avec le pK_A pour TEA, DEA et MEA. Les pK_A des ces trois amines augmentent quand le nombre de groupement alcool sur l'atome d'azote diminue (tableau V-1). L'augmentation de l'effet exothermique est d'environ 24 kilojoules par unité de pK_A .

Tableau V-1. Constantes d'acidité d'amines à 298 K mesurées par Jensel *et al.* [117] et Chan et Danckwerts [118].

Amine	Structure chimique	pK_A à $T = 298$ K
AMP		9,7
MEA		9,5
DEA		8,9
MDEA		8,4
TEA		7,8

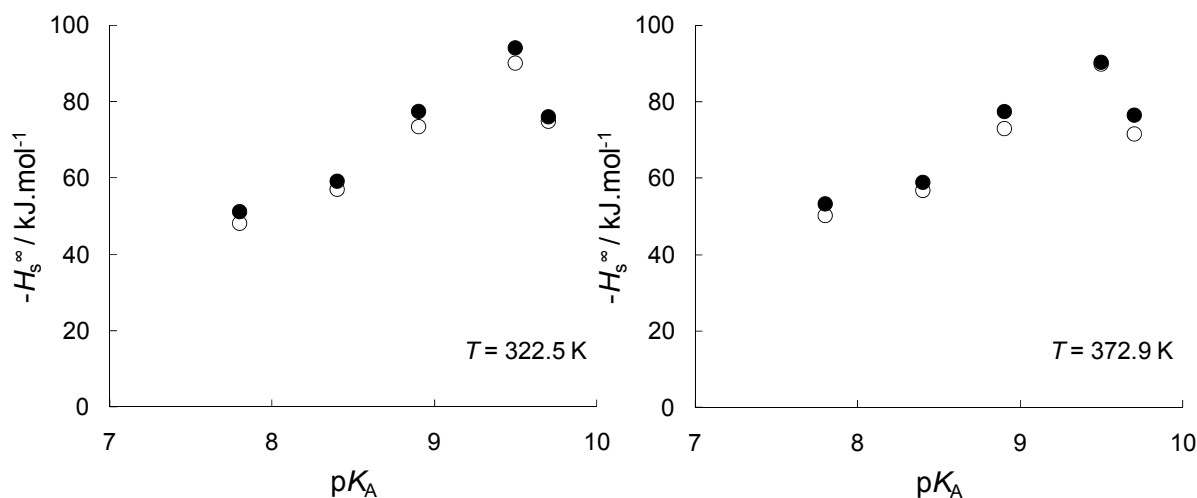


Figure V-1. Enthalpie de dissolution du CO₂ à dilution infinie dans les solutions aqueuses d'amine étudiées en fonction du pK_A (des amines) à T = 298 K : ○, 15 mass.%; ●, 30 mass.%.

Pour expliquer le comportement de l'AMP par rapport à la MEA (tableau V-2) il faut prendre en compte l'effet d'encombrement stérique. Les pK_A de l'AMP et de la MEA sont relativement proches, 9,7 et 9,5 et on peut s'attendre à observer un effet exothermique légèrement supérieur dans le cas de l'AMP. Expérimentalement on observe un effet exothermique inférieur de 15 à 20 %. L'écart observé est lié à la formation du carbamate; dans le cas d'une amine encombrée comme l'AMP, ce carbamate est instable. Cette hypothèse est confirmée par le modèle thermodynamique: l'enthalpie associée à la formation du carbamate dans le cas de la MEA représente une augmentation d'environ 20% de l'effet exothermique total (20 kilojoules par mole de CO₂). Dans le cas de l'AMP, la formation du carbamate ne représente qu'un effet d'environ 1% sur l'enthalpie de dissolution.

De manière analogue, l'effet de la substitution de l'hydrogène sur l'azote de la DEA par un méthyl pour conduire à la MDEA se discute au niveau de la formation du carbamate. La MDEA ne peut pas former pas de carbamate. L'effet exothermique de dissolution dans la MDEA diminue d'environ 23 % par rapport à la dissolution dans la DEA. Ceci est mis en évidence par le modèle thermodynamique. Si on regarde la dissolution dans les solutions de MDEA et de DEA à 322,5 K et au taux de charge $\alpha = 0,2$, les effets exothermiques dus à la protonation de l'amine sont comparables ($-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); la différence d'enthalpies peut être principalement attribuée à la formation du carbamate ($-26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO₂).

Tableau V-2. Enthalpies de dissolution du CO₂ extrapolées à dilution infinie dans des solutions d'AMP, de MEA, de DEA et de MDEA pour une pression $p = 0,5$ MPa.

	$-H_s / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de CO}_2)$			
	$T = 322,5 \text{ K}$		$T = 372,9 \text{ K}$	
	15 mass. %	30 mass. %	15 mass. %	30 mass. %
MEA	89,9	93,9	89,8	90,2
AMP	74,8	75,9	71,5	76,5
DEA	73,4	77,3	73,0	77,3
MDEA	56,9	59,2	56,7	58,8

La formation d'un carbamate dans le cas des amines primaires et secondaires est observée aux taux de charge inférieurs à $\alpha = 0,5$. Au-delà le carbamate s'hydrolyse et restitue l'amine. Pour mettre en évidence cette différence de mécanismes de dissolution avant et après un taux de charge de 0,5, nous avons comparé les enthalpies de dissolution du CO₂ dans des solutions de MEA, de DEA et d'AMP à 322,5 K et 372,9 K, aux taux de charge $\alpha = 0,4$ et $\alpha = 0,6$ (figure V-2). Les données à 372,9 K pour la solution de DEA 30 mass.% n'apparaissent pas car la limite de saturation de cette solution correspond à un taux de charge $\alpha = 0,49$.

Pour les solutions de MEA, on observe une diminution relative de l'effet exothermique comprise entre 14 % et 17 %; pour les solutions de DEA, entre 5 % et 8 %; et pour les solutions d'AMP, entre 2 % et 6 %. Cette diminution est décroissante dans le sens MEA, DEA, AMP.

Ceci est lié à la différence de stabilité des carbamates. Le carbamate formé avec la MEA est très stable par rapport à celui formé avec la DEA. Le carbamate formé avec l'AMP serait le moins stable [2]. On peut donc supposer qu'aux taux de charge inférieurs à $\alpha = 0,5$, il y aura plus de carbamate formé dans une solution de MEA que dans une solution de DEA ou d'AMP.

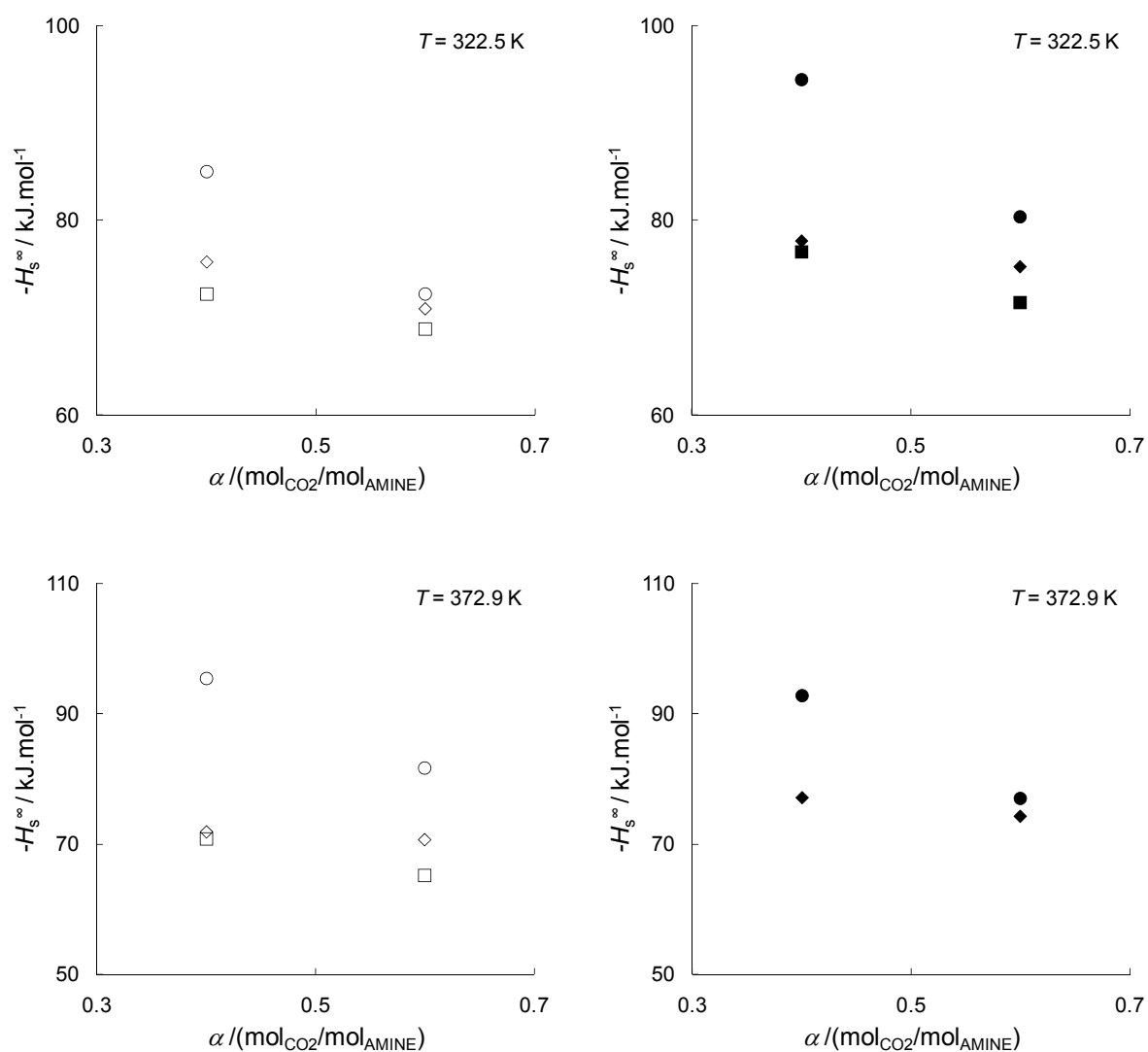


Figure V-2. Evolution de l'enthalpie de dissolution dans des solutions aqueuses d'AMP, de MEA et de DEA entre des taux de charge à $p = 0,5$ MPa: \diamond , AMP 15 mass.%; \blacklozenge , AMP 30 mass.%; \circ , MEA 15 mass.%; \bullet , MEA 30 mass.%; \square , DEA 15 mass.%; \blacksquare , DEA 30 mass.%.

V-2 Analyse du modèle simple utilisé

V-2-1 Importance de la sélection des données expérimentales pour l'ajustement du modèle.

Pour ajuster le modèle de Posey *et al.* [69], nous avons utilisé toutes les sources disponibles de la littérature sans analyse particulière de leur qualité. Nous avons simplement écarté les données mentionnées en pressions totale d'équilibre, étant donné que ce modèle nécessite des pressions partielles en CO₂ pour l'ajustement de ses paramètres. Par ailleurs, les compositions sont très souvent données dans l'échelle des molarités. Comme les auteurs ne précisent généralement pas la température à laquelle ils ont préparé leurs solutions, il est difficile de convertir la composition dans l'échelle des fractions molaires. Pour les conversions, nous avons supposé que les solutions ont été préparées à 298 K. Les masses volumiques utilisées pour ces conversions sont celles obtenues par Chan *et al.* [89] pour les solutions d'AMP et par Maham *et al.* [87,88] pour les solutions de MEA, de DEA, de MDEA et de TEA.

V-2-2 Déviation du modèle par rapport aux données expérimentales

Le modèle de Posey *et al.* [69] repose sur l'expression d'une constante d'équilibre de désorption du CO₂, K_{CO_2} , en fonction de la température, du taux de charge et de la composition initiale en amine. L'équation contient quatre paramètres ajustables (équation IV-10). Pour ajuster l'équation, une constante K_{CO_2} est déterminée pour chaque donnée expérimentale (équation IV-9). Les valeurs de K_{CO_2} déterminées à partir des données expérimentales sont représentées en fonction des valeurs calculées par l'équation (IV-10) en figure V-3.

Nous avons analysé la corrélation entre les valeurs de K_{CO_2} calculées en chaque point d'équilibre et la droite de pente 1. Pour le système {CO₂-H₂O-AMP} le coefficient de corrélation est $R^2 = 97,4 \%$; pour {CO₂-H₂O-TEA}, $R^2 = 91,6 \%$; pour {CO₂-H₂O-MEA}, $R^2 = 93,9 \%$.

Pour ces 3 amines, on observe une bonne corrélation. Bien que le nombre de données expérimentales soit limité (AMP : 29 points, TEA : 49 points, MEA : 99 points), ces données sont cohérentes.

Pour les systèmes {CO₂-H₂O-DEA} ($R^2 = 90,3 \%$) et {CO₂-H₂O-MDEA} ($R^2 = 79,6 \%$), des groupes de données sont plus éloignés de la droite. Pour la DEA, il apparaît clairement qu'au moins un groupe de données est en dessous de la droite et devrait être écarté pour des raisons de cohérence avec l'ensemble. De la même façon, pour MDEA, la dispersion des données expérimentales est importante. Cependant il y a autant de donnée "trop au-dessus" que "trop en dessous" et donc se compenseraient. L'élimination des valeurs aberrantes est délicate et nécessiterait une analyse fine des résultats de la littérature.

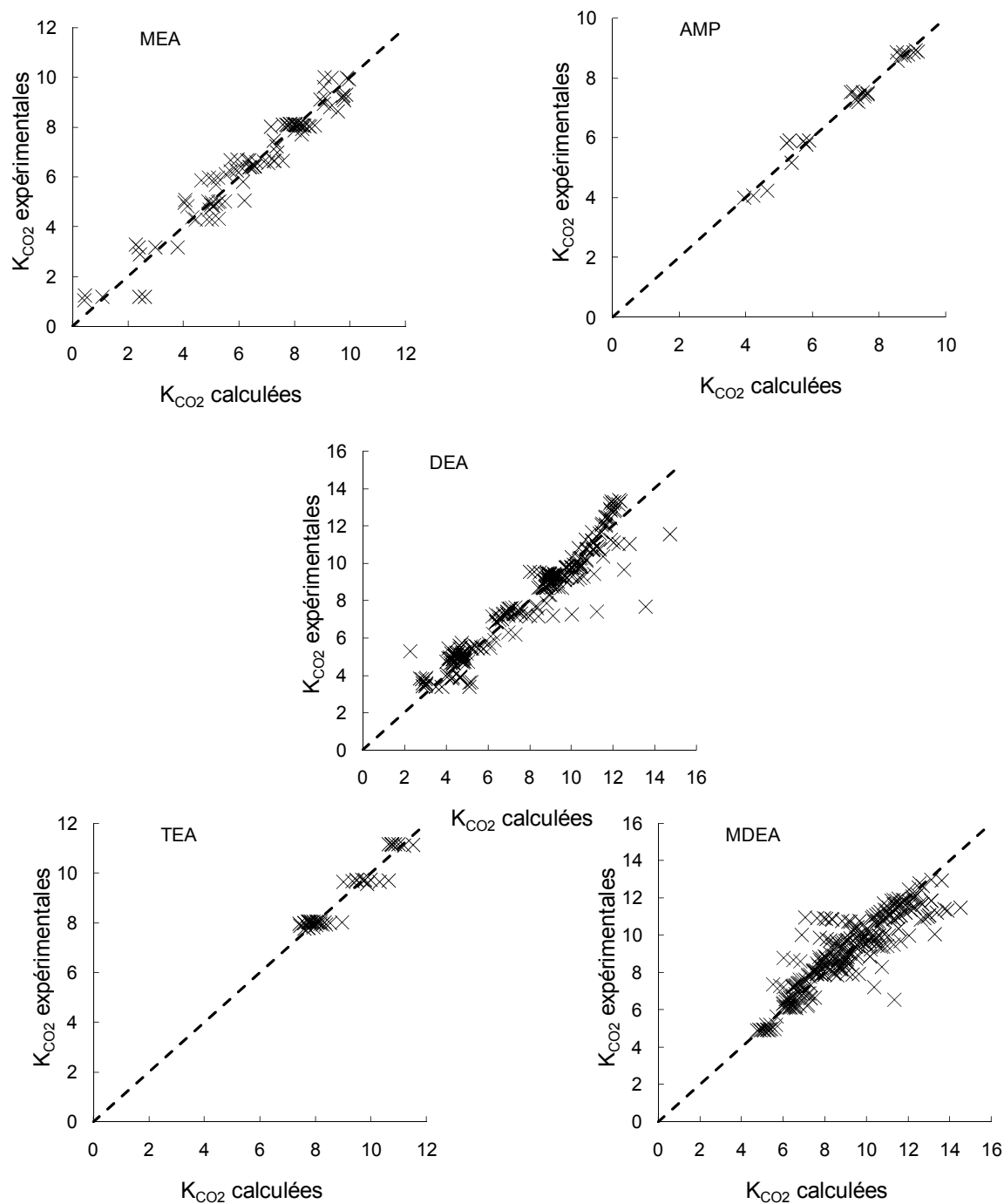


Figure V-3. Comparaison entre les constantes K_{CO_2} calculées à partir des données d'équilibre liquide-vapeur et celles calculées à partir de l'équation (IV-10).

V-2-3 Aptitude du modèle pour l'estimation des enthalpies de dissolution.

Les enthalpies de dissolution du CO₂, estimées à partir modèle de Posey *et al.* [69], sont proches des valeurs moyennes de nos enthalpies à 322,5 K et 372,9 K, aux compositions 15 mass.% et 30 mass.%, et une pression de 0,5 MPa. Pour les systèmes {CO₂-H₂O-AMP}, {CO₂-H₂O-MEA}, {CO₂-H₂O-TEA} et {CO₂-H₂O-MDEA} l'écart relatif est d'environ 5 %. Pour le système {CO₂-H₂O-DEA} l'écart relatif est plus important (14 %) mais reste correcte compte tenu des approximations dans le modèle.

V-3 Analyse du modèle rigoureux utilisé

V-3-1 Influence relative des différentes contributions sur l'enthalpie

Les différentes contributions sur l'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'amine sont les termes enthalpiques liés à la protonation de l'amine (A), la formation d'hydrogénocarbonate (B), la formation de carbonate (C), la formation de carbamate (D) (pour les amines primaires et secondaires) et la dissolution physique du gaz (G). Pour déterminer quels étaient les termes importants dans le calcul de l'enthalpie de dissolution, nous avons analysé chaque contribution enthalpique. Les résultats obtenus pour la dissolution du CO₂ dans des solutions d'AMP, de MEA, de DEA et de MDEA 30 mass.% à 322,5 K sont présentés en figure V-5.

Les contributions enthalpiques liées à la protonation de l'amine sont calculées avec les corrélations de Kuranov *et al.* [28] pour l'AMP, de Bottinger *et al.* [97] pour la MEA, d'Osacron *et al.* [9] pour la DEA et de Kamps *et al.* [37] pour la MDEA. Pour la DEA et la MDEA nous avons le choix entre plusieurs corrélations. Pour la DEA, nous avons choisi la seule ajustée sur des mesures expérimentales de constantes de protonation. Pour la MDEA, nous avons utilisé la plus récente.

Les contributions enthalpiques liées à la formation du carbamate sont calculées avec les corrélations de Xu *et al.* [99] pour l'AMP, de Bottinger *et al.* [97] pour la MEA et d'Aroua *et al.* [97] pour la DEA. Pour la DEA nous avons le choix entre plusieurs corrélations, nous

avons utilisé la seule ajustée sur des mesures expérimentales de constantes de formation du carbamate.

Pour les quatre amines, on remarque que le terme enthalpique le plus important provient de la protonation de l'amine. Pour l'AMP, l'enthalpie associée à cette réaction est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de dissolution. Pour la MEA et la DEA, elle représente environ 60 % de l'enthalpie de dissolution. Et, pour la MDEA qui ne forme pas de carbamate, cette enthalpie contribue à hauteur de 80 % dans le calcul de l'enthalpie de dissolution.

Pour les solutions de MEA, de DEA et de MDEA, les enthalpies associées à la formation des hydrogénocarbonates et des carbonates sont faibles : elles varient de 0 à 5 kilojoules par mole de CO₂ pour la formation de l'hydrogénocarbonate et de 0 à 1 kilojoule par mole de CO₂ pour le carbonate. Par contre, pour la solution d'AMP, on remarque que l'effet exothermique associé à la formation de carbonate est constant autour d'une valeur de – 12 kilojoules par mole de CO₂ aux faibles taux de charge, puis qu'il diminue à partir d'un taux de charge $\alpha = 0,5$. Ceci s'explique par le fait que l'AMP ne forme pas de carbamate et qu'aux faibles taux de charge son fort pK_A conduit à la formation de carbonate.

Avant la saturation de la solution, pour un même taux de charge, l'enthalpie associée à la dissolution physique du CO₂ reste constante autour d'une valeur d'environ – 15 kilojoules par mole.

Pour les solutions de MEA et de DEA, l'enthalpie H_D associée à la formation du carbamate représente environ 30 % de l'enthalpie de dissolution, alors que pour la solution d'AMP, cette enthalpie est pratiquement nulle.

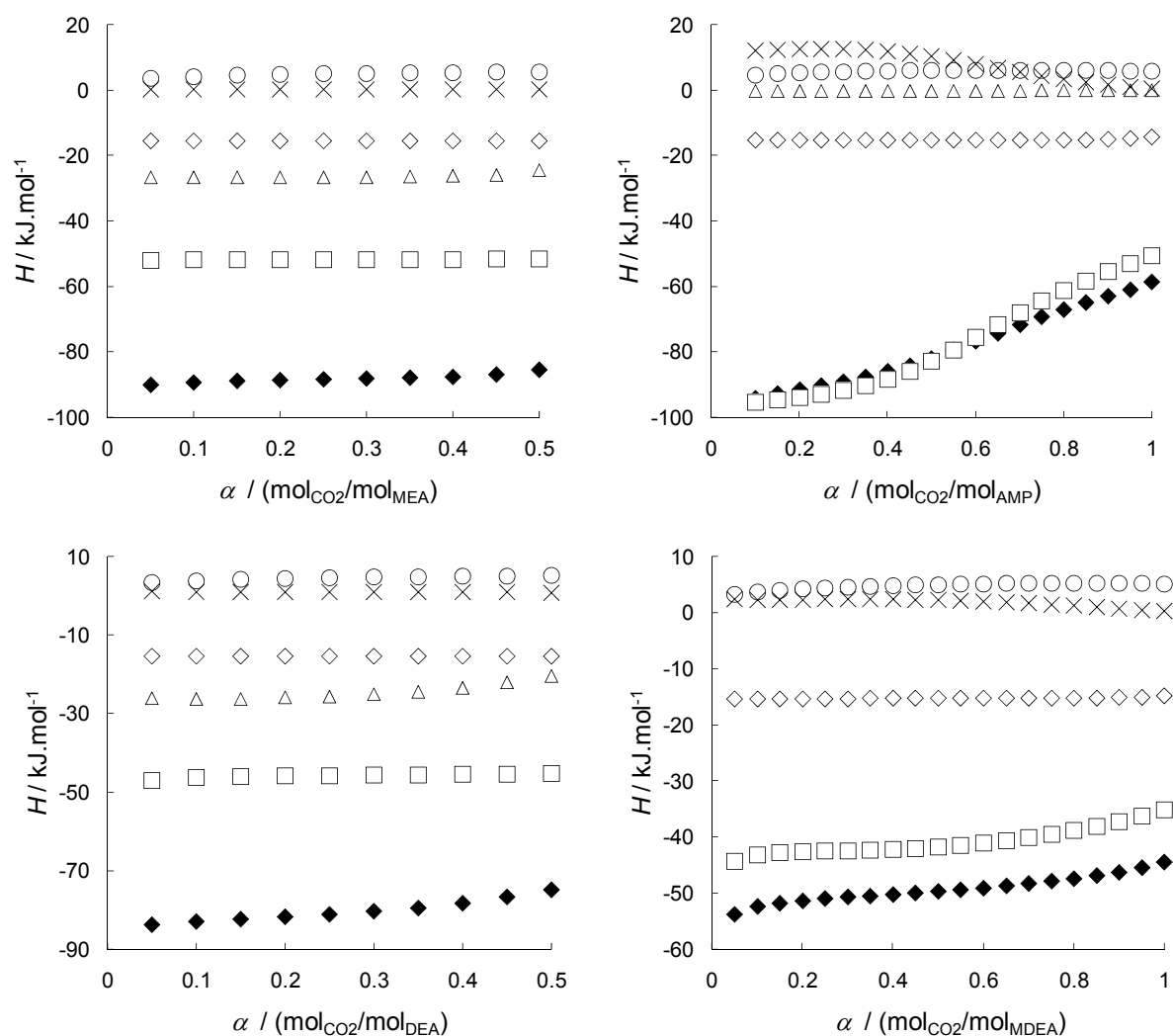


Figure V-5. Différentes contributions enthalpiques (exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de CO₂) dues aux équilibres chimiques (A à D) et physique (G) sur l'enthalpie de dissolution (H_S) à $T = 322,5$ K pour des solutions 30 mass.% en amine: $\blacklozenge H_S$; $\square H_A$; $\circ H_B$; $\times H_C$; $\triangle H_D$; $\diamond \Delta H_G$.

V-3-2 Influence du choix de la corrélation de la constante de protonation de l'amine sur le calcul de l'enthalpie de dissolution

Pour la MDEA et la DEA, nous avons utilisé plusieurs corrélations de la constante de protonation de l'amine K_A pour calculer l'enthalpie de dissolution. Ces corrélations conduisent à des enthalpies de dissolution différentes. Pour analyser ces différences, nous avons comparé les enthalpies standards associées à la protonation de l'amine (contribution principale). L'enthalpie de protonation standard de MDEA est calculée à partir de K_A suivant la relation de Van't Hoff. Une étude plus approfondie des trois corrélations de K_A montre que les dérivées $RT^2 \frac{\partial \ln K_A}{\partial T}$ ont des évolutions différentes avec la température (figure V-6).

Pour la MDEA, à 322,5 K, les dérivées $RT^2 \frac{\partial \ln K_A}{\partial T}$ sont semblables à 0,5 % près, ce qui explique les résultats similaires obtenus pour le calcul de l'enthalpie à cette température (c.f. quatrième chapitre). Cependant, quand la température augmente, les valeurs de la dérivée divergent. A 372,9 K, l'écart relatif entre les dérivées est de 20 % si on utilise les corrélations d'une part d'Oscarson *et al.* [9] et d'autre part de Kuranov *et al.* [28]. A 413 K, la différence atteint plus de 40 %.

Pour la DEA, les dérivées $RT^2 \frac{\partial \ln K_A}{\partial T}$ évoluent différemment avec la température suivant la corrélation. Les dérivées obtenues avec les corrélations d'Oscarson *et al.* [9] et de Bottinger *et al.* [97] diminuent avec la température tandis que celle calculée avec la corrélation de Benamor et Aroua [43] reste constante. Cependant, l'écart entre les dérivées $RT^2 \frac{\partial \ln K_A}{\partial T}$ ne dépasse pas 10 % à 323 K et 373 K et les différences au niveau des enthalpies de dissolution ne seront pas liées à ce terme.

Cette analyse confirme que le calcul de l'enthalpie de dissolution est fortement dépendant de la corrélation de la constante de protonation.

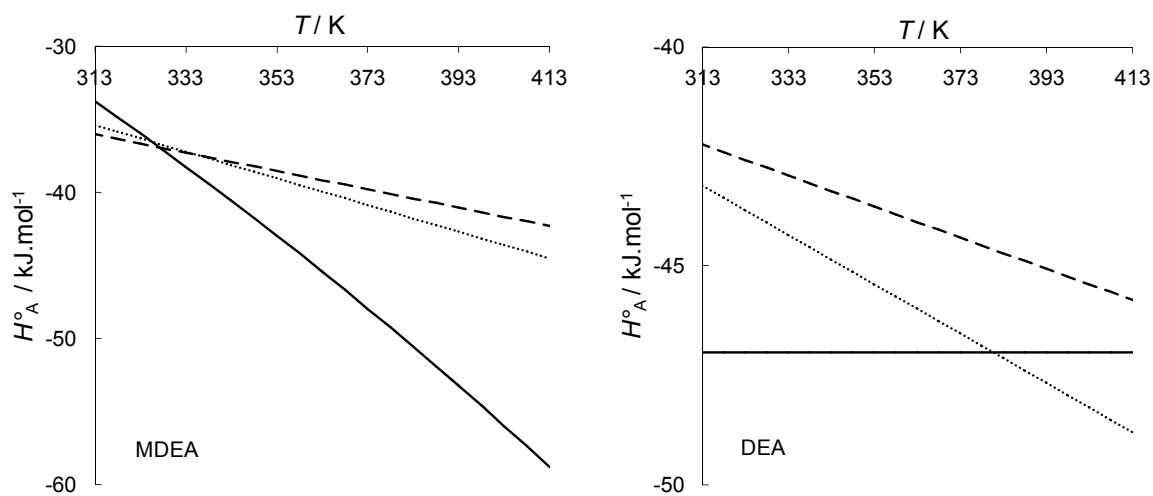


Figure V-6. Enthalpie standard de réaction (H°_A) pour la protonation de l'amine entre 313 K et 413 K.

MDEA: calculée avec la corrélation de: (--) Oscarson *et al.* [9]; (····) Kamps *et al.* [37] ; (—) Kuranov *et al.* [28].

DEA: calculée avec la corrélation de: (--) Oscarson *et al.* [9]; (····) Bottinger *et al.* [97] ; (—) Benamor et Aroua [43].

V-3-3 Influence du choix de la corrélation de la constante de formation du carbamate sur le calcul de l'enthalpie de dissolution dans la solution de DEA.

Pour expliquer les écarts obtenus entre les différentes enthalpies de dissolution calculées pour le système {CO₂-H₂O-DEA} il faut analyser la contribution enthalpique liée à la formation du carbamate. On ne s'intéressera qu'au terme standard obtenu par la dérivée $RT^2 \frac{\partial \ln K_D}{\partial T}$. Les dérivées associées à chacune des 3 corrélations sont comparées en fonction de la température en figure V-7. Les dérivées calculées à partir des corrélations d'Oscarson *et al.* [9] et de Aroua *et al.* [100] augmentent avec la température tandis que celle calculée avec la corrélation de Bottinger *et al.* [97] reste constante.

Les écarts observés au niveau des enthalpies de dissolution calculées à partir des 3 corrélations correspondent aux écarts entre les dérivées de la constante de formation du carbamate.

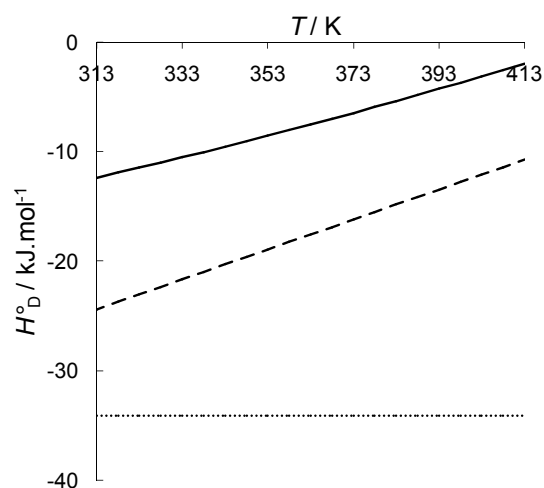


Figure V-7. Enthalpie standard de réaction (H°_D) pour la protonation de la DEA entre 313 K et 413 K: calculée avec la corrélation de: (--) Oscarson *et al.* [9]; (····) Bottinger *et al.* [97] ; (—) Aroua *et al.* [100].

Conclusion

Le travail rapporté dans cette thèse concerne l'étude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'amine. L'étude repose sur un travail expérimental de mesure des enthalpies de dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amine. Les expériences ont été réalisées pour différentes compositions en amine (15 mass.% et 30 mass.%), à deux températures (322,5 K et 372,9 K) et pour des pressions jusqu'à 5 MPa. Les résultats ont été comparés à des données de la littérature et avec des valeurs obtenues à l'aide de deux modèles de corrélation ajustés sur des données bibliographiques d'équilibre liquide-vapeur.

Au cours de ce travail, nous avons sélectionné cinq amines: la MEA, la DEA, la MDEA, l'AMP et la TEA pour lesquelles il existe un certain nombre de références bibliographiques. Les références concernent principalement les données d'équilibre liquide-vapeur, en revanche peu de données enthalpiques sont disponibles. Dans les cas de l'AMP et de la TEA, il n'existe pas de données d'enthalpies publiées. En combinant nos enthalpies de dissolution avec des données de la littérature, quelques tendances générales ont pu être mises en évidence. En fonction de la pression, le travail a montré une diminution de l'effet exothermique. Cependant nos résultats obtenus au delà de 3 MPa devront être analysés. La forte diminution de l'effet exothermique observée ne peut pas uniquement être expliquée par des considérations thermodynamiques. L'aspect cinétique devrait par exemple être considéré. En fonction de la température, une légère augmentation de l'effet exothermique a été observée. Cependant compte tenu de la dispersion des données expérimentales de ce travail et de la littérature, il est difficile de quantifier ces tendances avec la température et la pression.

Pour une même famille d'amine (les éthanolamines), nous avons pu comparer l'influence du nombre de groupements éthanol sur l'enthalpie. Les résultats obtenus ont montré que l'effet exothermique augmentait entre la MEA, la DEA et la TEA. Nous avons pu mettre en relation cette augmentation avec la basicité de l'amine ; l'évolution est linéaire. La comparaison entre amine primaire encombrée (AMP) et non encombrée (MEA) a permis de prendre en compte l'influence de la formation du carbamate sur l'enthalpie de dissolution. Les résultats obtenus ont montré que l'écart observé au niveau de l'enthalpie entre ces deux amines s'explique par la différence de stabilité du carbamate.

Parallèlement à cette étude expérimentale, nous avons utilisé deux modèles thermodynamiques pour estimer l'enthalpie de dissolution du CO_2 dans les solutions aqueuses d'amine étudiées. Ces modèles ont été ajustés à partir des seules données d'équilibre liquide-vapeur de la littérature. Chaque modèle ayant conduit à une bonne corrélation des données d'équilibre, ils ont été utilisés pour le calcul des enthalpies de dissolution.

Le premier modèle, proposé par Posey *et al.* [69], a permis d'estimer une valeur moyenne de l'enthalpie de dissolution pour chaque système. L'écart relatif entre les valeurs enthalpiques déduites du modèle et celles obtenues expérimentalement est de l'ordre de 10%. C'est un bon résultat compte tenu de la simplicité du modèle et du fait qu'aucune sélection particulière des données de la littérature n'a été entreprise.

Le second modèle, plus complet dans la représentation de la dissolution, a permis le calcul d'une enthalpie en fonction de la température, de la pression et de la composition de la solution absorbante. Un accord entre les données expérimentales et calculées a été obtenu avec un écart relatif compris entre 5 % et 20 %. Avec ce modèle, l'enthalpie de dissolution a été décomposée en plusieurs contributions, associées aux équilibres chimiques et physiques décrivant le mécanisme de dissolution du gaz dans la solution aqueuse d'amine.

La première conclusion est que la contribution la plus importante est celle liée à la protonation de l'amine. Cette contribution est calculée à partir de la dérivé du $\text{p}K_A$ par rapport à la température ce qui nécessite une connaissance précise de la constante de protonation de l'amine en fonction de la température. Différentes corrélations de K_A disponibles dans la littérature ont été testées dans le modèle et ont conduit à des différences d'enthalpies pouvant atteindre 20 %.

Dans le cas des amines primaires ou secondaires pour lesquelles la formation d'un carbamate peut être envisagée, la contribution enthalpique de formation de ce carbamate est la plus importante derrière celle de protonation de l'amine. Comme précédemment, le calcul de cette contribution nécessite la connaissance des constantes d'équilibre de formation des carbamates. Il n'existe malheureusement que très peu de données expérimentales et les corrélations en fonction de la température sont généralement obtenues par optimisation des modèles thermodynamiques.

Plusieurs perspectives de travail intéressantes peuvent être envisagées suite à cette étude.

Au niveau expérimental le comportement particulier de l'enthalpie aux hautes pressions doit être analysé. Si le phénomène est lié à des problèmes de mélange ou de cinétique, la conception d'une nouvelle unité de mélange serait à envisager. Compte tenu de l'importance des constantes d'équilibre de protonation d'amine et de formation de carbamates, des mesures expérimentales doivent être envisagées en fonction de la température. Les expériences à développer peuvent reposer sur l'utilisation de techniques potentiométriques et calorimétriques. Le développement complet d'un modèle thermodynamique nécessiterait une connaissance parfaite de la spéciation qui permettrait l'ajustement précis des constantes d'équilibre et l'assurance que tous les équilibres associés à la dissolution du gaz ont bien été pris en compte.

Au niveau du développement du modèle thermodynamique, nous n'avons testé que l'approche de Pitzer pour l'estimation des coefficients d'activité. De plus, nous nous sommes limités aux paramètres d'interaction binaires sans distinction des ions. Ces coefficients interviennent au niveau des termes enthalpiques d'excès. Compte tenu du poids relatif de ce terme dans la valeur de l'enthalpie totale (standard et excès), nous n'avons pas poussé plus loin notre étude dans le choix d'un modèle d'estimation des coefficients d'activité. Ce travail doit cependant être mené. Les mêmes observations peuvent être faites pour le choix d'une équation d'état pour le calcul des coefficients de fugacité.

L'objectif de ce travail était d'analyser l'estimation d'enthalpie de dissolution à partir de données d'équilibres liquide vapeur disponibles dans la littérature. Tous les paramètres des modèles développés ont été ajustés sur ces seules données. Il serait maintenant intéressant d'examiner ce que pourrait apporter l'intégration des données enthalpiques dans l'ajustement des paramètres d'interaction des modèles.

Références bibliographiques

- [1] M. J. Caplow, Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6795-6803.
- [2] G. Sartori, D. W. Savage, Ind. Eng. Chem. Res. 22 (1983) 239-249
- [3] D. Barth, C. Tondre, G. Lappai, J. J. Delpuech, J. Phys. Chem. 85[24] (1981) 3660-3667.
- [4] F.-Y. Jou, A. E. Mather, F. D. Otto, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (1982) 539-544.
- [5] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, J.-P. E. Grolier, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4136-4141
- [6] I. Kim, H. F. Svendsen, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5803-5809
- [7] J. K. Carson, K. N. Marsh, A. E. Mather, J. Chem. Thermodyn. 32 (2000) 1285-1296.
- [8] R. Helton, J. J. Christensen, R. M. Izaat, Gas Processors Association, Research Report 108 (1987).
- [9] J. L. Oscarson, X. Chen, R. M. Izaat, Gas Processors Association, Research Report 130 (1995).
- [10] K. E. Merkley, J. J. Christensen, R. M. Izatt, Gas Processors Association, Research Report 102 (1986).
- [11] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, J.-P. E. Grolier, Fluid Phase Equilibr. 140 (1997) 171-182.
- [12] H. Kierzkowska-Pawlak, Separation Science Technology 42 (2007) 2723-2737.
- [13] A. Saul, W. Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987) 893-901.
- [14] B. E. Roberts, A. E. Mather, Chem. Eng. Comm. 72 (1988) 201-211.
- [15] T. T. Teng, A. E. Mather, Canadian Journal of Engineering 67 (1989) 846 - 850.
- [16] T. T. Teng, A. E. Mather, J. Chem. Eng. Data, 35 (1990) 410-411.
- [17] P. Tontiwachwuthikul, A. Meisen, C. J. Lim, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 130-133.
- [18] M. H. Li, B. C. Chang, J. Chem. Eng. Data, 39 (1994) 448-452.
- [19] M. Z. Haji-Sulaiman, M. K. Aroua, M. I. Pervez, Gas. Sep. Purif. 10 (1996) 13-18.
- [20] I. S. Jane, M. H. Li, J. Chem. Eng. Data, 42 (1997) 98-105.
- [21] D. Silkenbäumer, B. Rumpf, R. N. Lichtenthaler, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3133-3141.
- [22] M. Kundu, B. P. Mandal, S. S. Bandyopadhyay, J. Chem. Eng. Data, 48 (2003) 789-796.
- [23] A. Chakma, A. Meisen, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2461-2466.
- [24] D. M. Austgen, G. T. Rochelle, Ind. Eng. Chem. Res. 30[3] (1991) 543-555.

- [25] K. P. Shen, M. H. Li, J. Chem. Eng. Data. 37 (1992) 96-100.
- [26] F.-Y. Jou, J. J. Carroll, A. E. Mather, F. D. Otto, Can. J. Chem. Eng. 71 (1993) 264-268.
- [27] F. O. Dawodu, A. Meisen, J. Chem. Eng. Data. 39 (1994) 548-552.
- [28] G. Kuranov, B. Rumpf, N. Smirnova, G. Maurer, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 1959-1966.
- [29] G. Xu, C. Zhang, S. Qin, Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao 10[4] (1996) 406-410.
- [30] S.-W. Rho, K.-P. Yoo, J. S. Lee, S. C. Nam, J. E. Son, B. M. Min, J. Chem. Eng. Data. 42 (1997) 1161-1164.
- [31] J. Baek, J.-H. Yoon, J. Chem. Eng. Data. 43 (1998) 635-637.
- [32] W. J. Rogers, J. A. Bullin, R. R. Davison, A. I. Ch. E. J. 44[11] (1998) 2423-2430.
- [33] G. W. Xu, C. F. Zhang, S.-J. Qin, W. H. Gao, H.-B. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1473-1477.
- [34] H. Liu, G. Xu, C. Zhang, Y. Wu, Huadong Ligong Daxue Xuebao 25[3] (1999) 242-246.
- [35] B. Lemoine, Y.-G. Li, R. Cadours, C. Bouallou, D. Richon, Fluid Phase Equilibr. 172 (2000) 261-277.
- [36] M. A. Pacheco, S. Kaganoi, G. T. Rochelle, Chem. Eng. Sci. 55 (2001) 5125-5140.
- [37] A. P.-S. Kamps, A. Balaban, M. Jodecke, G. Kuranov, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 696-706.
- [38] M. K. Park, O. C. Sandall, J. Chem. Eng. Data. 46[1] (2001) 166-168.
- [39] S. Bishnoi, G. T. Rochelle, Ind. Eng. Chem. Res. 41[3] (2002) 604-612.
- [40] R. Sidi-Boumedine, S. Horstmann, K. Fischer, E. Provost, W. Fürst, J. Gmehling, Fluid Phase Equilibr. 218 (2004) 85-94.
- [41] B. S. Ali, M. K. Aroua, Int. J. Thermophys. 25[6] (2004) 1863-1870.
- [42] M. Kundu, S. S. Bandyopadhyay, Can. J. Chem. Eng. 83[2] (2005) 344-353.
- [43] A. Benamor, M. K. Aroua Fluid Phase Equilibr. 231 (2005) 150-162.
- [44] S. Ma'mun, R. Nilsen, H. F. Svendsen, J. Chem. Eng. Data 50, 630-634. 2005.
- [45] M. H. Jenab, M. A. Abdi, S. H. Najibi, M. Vahidi, N. S. Matin, J. Chem. Eng. Data 50[2] (2005) 583-586.
- [46] P. J. G. Huttenhuis, N. J. Agrawal, J. A. Hogendoorn, G. F. Versteeg, J. Petrol. Sci. Eng. 55[1-2] (2007) 122-134.
- [47] J. W. Mason, B. F. Dodge, AIChE Journal 32 (1956) 27-48.

- [48] J. H. Jones, H. R. Froning, E. E., Jr. Claytor, J. Chem. Eng. Data. 4 (1959) 85-92.
- [49] J. I. Lee, F. D. Otto, A. E. Mather, Can. J. Chem. Eng. 52 (1974) 803-805.
- [50] J. I. Lee, F. D. Otto, A. E. Mather, J. appl. Chem. Biotechnol. 26 (1976) 541-549.
- [51] J. D. Lawson, A.W. Garst, J. Chem. Eng. Data. 21 (1976) 20-30.
- [52] E. I. Isaacs, F. D. Otto, A. E. Mather, J. Chem. Eng. Data. 25 (1980) 118-120.
- [53] F.-Y. Jou, A. E. Mather, F. D. Otto, D. Frederick, Can. J. Chem. Eng. 73 (1995) 140-147.
- [54] J.-H. Song, H. Lee, J. Chem. Eng. Data. 41 (1996) 497-499.
- [55] J. I. Lee, F. D. Otto, A. E. Mather, J. Chem. Eng. Data. 17 (1972) 465-468.
- [56] M. Oyevaar, J. Fonein, K. R. Westerterp, J. Chem. Eng. Data. 34 (1989) 405-408.
- [57] M. Kennard, A. Meisen, J. Chem. Eng. Data. 29 (1984) 309-312.
- [58] D. Lal, F. D. Otto, A. E. Mather, Can. J. Chem. Eng. 63 (1985) 681-685.
- [59] F. D. Otto, A. E. Mather, F. Y. Jou, D. Lal, Industrial report (1983).
- [60] D.-J. Seo, W.-H. Hong, J. Chem. Eng. Data. 41 (1996) 258-260.
- [61] M. Z. Haji-Sulaiman, M. K. Aroua, A. Benamor, Chem. Eng. Res. Des. 76 (1998) 961-968.
- [62] M. Z. Haji-Sulaiman, M. K. Aroua, Chem. Eng. Com. 140 (1996) 157-171.
- [63] F.-Y. Jou, F. D. Otto, A. E. Mather, Can. J. Chem. Eng. 63 (1985) 122-125.
- [64] A. L. Shneerson, A. G. Leibush, Zhur. Priklad Khim. 19 (1946) 869-880.
- [65] M. A. Lyudkovskaya, A. G. Leibush, Zhur. Priklad Khim. 22 (1949) 558-567.
- [66] L. Van den Berg, Can. J. Chem. Eng. 40 (1962) 250-253.
- [67] R. L. Kent, B. Eisenberg, Hydrocarbon Processing 55 (1976) 87-90.
- [68] S. H. Park, K. B. Lee, J. C. Hyun, S. H. Kim, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1658-1665.
- [69] M. L. Posey, K. G. Tapperson, G. T. Rochelle, Gas. Sep. Purif. 10 (1996) 181-186.
- [70] J. Gabrielsen, M. L. Michelsen, E. H. Stenby, G. M. Kontogeorgis, Ind. Eng. Chem. Res.
- [71] R. D. Deshmukh, A. E. Mather, Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 355-362.
- [72] D. M. Austgen, G. T. Rochelle, X. Peng, C. C. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1060-1073.
- [73] Y. G. Li, A. E. Mather, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2006-2015.
- [74] E. Blanchon-Le Bouhelec, P. Mouglin, A. Barreau, R. Solimando, energy & fuels 21 (2007) 2044-2055

- [75] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64.
- [76] O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.* 44 (1949) 233-244.
- [77] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 4 (1972) 1197-1203.
- [78] P. Debye, E. Huckel, *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), 185-206.
- [79] H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE Journal* 14[1] (1968) 135-144.
- [80] T. J. Edwards, G. Maurer, J. Newman, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 24 (1978) 966-976.
- [81] S. L. Clegg, K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 96[8] (1992) 3513-3520.
- [82] C. Mathonat, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1995) D.U. 756.
- [83] ALLPROPS software "Thermodynamic properties of fluids" Version 4.1, University of Idaho, Idaho (1995).
- [84] J. Jacquemin, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2006) D.U. 1659.
- [85] J. B. Ott, G. V. Cornett, C. E. Stouffer, B. F. Woodfield, C. Guanquan, J. J. Christensen , *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986) 867-875.
- [86] J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett , B. F. Woodfield, C. Guanquan, J. J. Christensen, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 337-348.
- [87] Y. Maham, T. T. Teng, L. G. Hepler, A. E. Mather, *J. Sol. Chem.* 23 (1994) 195-205.
- [88] Y. Maham, T. T. Teng, A. E. Mather, L. G. Hepler, *Canadian Journal of Chemistry* 73 (1995) 1514-1519.
- [89] C. Chan, Y. Maham, A. E. Mather, C. Mathonat, *Fluid Phase Equilibr.* 198 (2002) 239-250.
- [90] A. Zuniga-Moreno, L. A. Galicia-Luna, J. M. Bernal-Garcia, G. A. Iglesias-Silva, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 100-107.
- [91] H. Arcis, L. Rodier, J.-Y. Coxam, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007), 878-887.
- [92] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J.-Y. Coxam, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1022-1029.
- [93] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J.-Y. Coxam, *J. Chem. Thermodyn.* (2009).
- [94] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268-277.
- [95] W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981) 295-304.
- [96] R. G. Bates, G. D. Pinching, *J. Research Natl. Bur. Standards* 46 (1951) 349-352.
- [97] W. Böttinger, M. Maiwald, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* 263 (2008) 131-143.

- [98] H. Renon, Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, S. A. Newman, editor, ACS Symposium Series 133 American Chemical Society, Washington D. C. (1980) 173.
- [99] S. Xu, Y.-W. Wang, F. D. Otto, A. E. Mather, Chem. Eng. Proc. 31[1] (1992) 7-12.
- [100] M. K. Aroua, A. Benamor, M. Z. Haji-Sulaiman, J. Chem. Eng. Data 42[4] (1997) 692-696
- [101] B. Rumpf, G. Maurer, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 97 (1993) 85-97.
- [102] S. W. Brelvi, J. P. O'Connell, AIChE J. 18 (1972) 1239-1243.
- [103] V. Bieling, F. Kurz, B. Rumpf, G. Maurer, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1449-1460.
- [104] A. V. Plyasunov, E. L. Shock, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 808-821.
- [105] C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, L. B. Evans, AIChE J. 28 (1982) 588-596.
- [106] F. James, CERN Program Library Long Writeup D506, version 94.1 (2000).
- [107] W. H. Press, W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky, B. P. Flannery, numerical recipes in Fortran 77 (1992) volume 1
- [108] R. J. Littel, M. Bos, G. J. Knoop, J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 276-277.
- [109] J. L. Oscarson, G. Wu, W. Faux, R. M. Izatt, J. J. Christensen, Thermochim. Acta 154 (1989) 119-127.
- [110] K. Schwabe, W. Graichen, D. Spiethoff, Z. Phys. Chem. Neue Folge 20 (1959) 68-82.
- [111] A. P.-S. Kamps, G. Maurer, J. Chem. Eng. Data, 41 (1996) 1505-1513.
- [112] D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions, Butterworths, London, (1965).
- [113] J.-H. Kim, C. Dobrogowska, L. G. Hepler, Can. J. Chem. 65 (1987) 1726-1728.
- [114] P. M. Blauwhoff, M. Bos, J. Chem. Eng. Data 26 (1981) 7-8.
- [115] V. E. Bower, R. A. Robinson, R. G. Bates, J. Research Natl. Bur. Standards 64A (1962) 71-75.
- [116] G. N. Chremos, H. K. Zimmerman, Zeitschrift für physikalische Chemie 35 (1962) 129-132.
- [117] M. B. Jensen, E. Jorgensen, C. Faurholt, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1137-1141
- [118] H. M. Chan, P. V. Danckwerts, Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 229-230.

NOMENCLATURE

Abréviations utilisées

APL : analyse de la phase liquide

ARD : déviation relative moyenne

EOS : équation d'état

GES : gaz à effet de serre

NRTL : non random two liquids

pVT : pression-volume-température

VLE : équilibre liquide vapeur

Lettres latines

a_i : activité

a_w : activité de l'eau

a_{ii} , b_{ii} , c_{ii} et d_{ii} : paramètres de l'équation (IV-29)

A_ϕ : coefficient de Debye-Hückel

A , B : constantes d'étalonnage du densimètre

A , B , C et D paramètres ajustables de l'équation (IV-10)

B_m : second coefficient du viriel

B_{ii} : coefficient du viriel du corps pur.

B_{ij} : coefficient du viriel croisé.

dp : incertitude sur la pression

e_k : paramètres de l'équation (IV-30)

F : critère d'optimisation pour l'ajustement des paramètres d'interaction

$H_{CO_2,w}$: constante de Henry du CO_2 dans l'eau

H_i^E : enthalpie molaire d'excès de l'espèce i

H_s : enthalpie de dissolution (/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

H_s^∞ : enthalpie de dissolution à dilution infinie (/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO_2)

I : force ionique de la solution

k_{CO_2} : constante d'équilibre pour la réaction (IV-1)

K_{CO_2} : constante d'équilibre du modèle de Posey *et al.* [69]

K : la constante de calibration du calorimètre (/ $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$)

K_N : constante d'équilibre pour la réaction (N)

l_i : paramètres de l'équation (IV-13)

m_i : molalité de l'espèce i (/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'eau)

mass.% : titre massique de la solution

M_w : masse molaire de l'eau

\dot{n}_{CO_2} : débit molaire du CO_2 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)

\dot{n}_{amine} : débit molaire de la solution d'amine ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)

p : pression totale

p_{CO_2} : pression partielle en CO_2

$\text{p}K_A$: Constantes d'acidité de l'amine

q_1, q_2, q_3 and q_4 : paramètres de l'équation (IV-16)

Q_N : chaleur d'absorption

r_i : paramètres de l'équation (IV-13)

R : constante des gaz parfaits

R, R' et R'' : substituants de l'atome d'azote

S_{LB} : signal de ligne de base ($/\mu V$)

S_M : signal de mélange ($/\mu V$)

T : température

v : volume

$v_{CO_2}^\infty$: volume molaire partiel du CO_2 dans l'eau à dilution infinie

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

w_i : fraction massique de l'espèce i

x_i : fraction molaire de l'espèce i

z_i : charge

Z : facteur de compressibilité

Lettres Grecques

α : taux de charge (moles de CO_2 / mole d'amine)

$\beta_{i,j}^0, \beta_{i,j}^1$: paramètres d'interaction.

$\Delta_r G$: énergie de Gibbs de réaction

H_N° : enthalpie standard de la réaction pour la réaction N

H_N : enthalpie de réaction pour la réaction N

ΔH_{res}^∞ : enthalpies résiduelle du CO_2 dans la phase aqueuse

ΔH_{res}^\bullet : enthalpie résiduelle du CO_2 dans la phase vapeur

ΔH_{des} : enthalpie de désorption ($/kJ \cdot mol^{-1}$ de CO_2)

R^2 : coefficient de corrélation

R : constante de gaz parfaits ($R = 8.31451 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

γ_i : coefficient d'activité

ν_i : coefficient stœchiométrique

ϕ : coefficient de fugacité

$\lambda_{i,1}$, $\lambda_{i,2}$, $\lambda_{i,3}$, $\lambda_{i,4}$ et $\lambda_{i,5}$: paramètres de l'équation (I-18)

ρ_i : masse volumique.

τ : période vibration,

ξ_N : taux d'avancement de la réaction N

Indices et exposants

c : critique

exp : expérimental

cal : calculé

dis : dissout

E : excès

i, j, k : indices

L : phase liquide

r : réaction

s : saturation

V : phase vapeur

w : eau

∞ : dilution infinie

$^\circ$: état standard

0 : condition initiale

Annexes A - Tableaux

1. Masses volumiques des solutions utilisées

Tableau A-1. Masses volumiques expérimentales des solutions aqueuses d'amines.

T / K	p / MPa	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	T / K	p / MPa	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
AMP 15 mass. %			AMP 30 mass. %		
298,32	0,206	995,1	298,32	0,205	996,4
298,33	0,504	995,2	298,32	0,508	996,5
298,33	1,002	995,4	298,33	1,001	996,7
298,33	2,006	995,8	298,32	2,005	997,1
298,33	3,001	996,2	298,32	2,998	997,5
298,33	4,999	997,0	298,33	5,001	998,2
MDEA 15 mass. %			MDEA 30 mass. %		
298,33	0,206	1009,9	298,31	0,205	1023,7
298,33	0,508	1010,0	298,31	0,506	1023,8
298,33	1,008	1010,2	298,31	1,006	1024,0
298,33	2,008	1010,6	298,31	2,006	1024,3
298,34	3,001	1011,0	298,31	3,004	1024,7
298,34	5,006	1011,9	298,32	5,003	1025,5
MEA 15 mass. %			MEA 30 mass. %		
298,34	0,209	1002,9	298,34	0,207	1010,2
298,34	0,505	1003,0	298,34	0,507	1010,3
298,34	1,014	1003,2	298,34	1,011	1010,5
298,34	2,000	1003,6	298,34	2,006	1010,9
298,34	3,002	1004,0	298,34	2,999	1011,2
298,34	5,004	1004,9	298,34	5,002	1012,0
DEA 15 mass. %			DEA 30 mass. %		
298,35	0,203	1015,3	298,38	0,208	1033,2
298,35	0,502	1015,4	298,38	0,506	1033,3
298,35	1,007	1015,6	298,38	1,006	1033,5
298,36	2,001	1016,0	298,39	2,009	1033,9
298,36	3,004	1016,3	298,38	2,997	1034,3
298,35	5,005	1017,0	298,39	5,000	1035,0
TEA 15 mass. %			TEA 30 mass. %		
298,31	0,206	1019,8	298,32	0,203	1035,5
298,31	0,505	1020,0	298,31	0,508	1035,6
298,32	1,008	1020,2	298,31	1,002	1035,8
298,31	2,002	1020,6	298,31	2,007	1036,2
298,32	3,001	1021,0	298,32	3,002	1036,5
298,32	5,007	1021,8	298,31	5,005	1037,3

2. Enthalpies de dissolution extrapolées à dilution infinie et solubilités

Tableau A-2. Enthalpies de dissolution extrapolées à dilution infinie et solubilités du CO₂ obtenues à $T = 322,5$ K

p / MPa	$-H_s^\infty$ / (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	$-\delta H_s^\infty$ / (mol CO ₂ / mol AMINE)	α / (mol CO ₂ / mol AMINE)	$\delta\alpha$ / MPa	p / MPa	$-H_s^\infty$ / (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	$-\delta H_s^\infty$ / (mol CO ₂ / mol AMINE)	α / (mol CO ₂ / mol AMINE)	$\delta\alpha$ / MPa
AMP									
15 mass.%					30 mass.%				
0,21	75,1	3,8	1,01	0,05	0,25	75,6	3,8	0,91	0,05
0,56	74,8	3,7	1,05	0,05	0,51	75,9	3,8	0,95	0,05
0,98	73,3	3,7	1,05	0,05	1,01	75,5	3,8	0,978	0,00
2,03	71,5	3,6	1,13	0,06	2,19	72,4	3,6	1,07	0,05
5,2	69,6	3,5	1,32	0,07	5,1	74,5	3,7	1,2	0,06
MDEA									
15 mass.%					30 mass.%				
0,52	56,9	2,8	1,03	0,05	0,52	59,2	3,0	0,97	0,05
0,98	58	2,9	1,1	0,06	1,02	57,1	2,9	1,04	0,05
5,17	49,6	2,5	1,26	0,06	5,14	56,8	2,8	1,20	0,06
MEA									
15 mass.%					30 mass.%				
0,53	89,9	4,5	0,769	0,04	0,51	93,9	4,7	0,652	0,03
1,04	88,3	4,4	0,931	0,05	1,03	86,1	4,3	0,782	0,04
5,15	84,4	4,2	1,085	0,05	5,16	85,0	4,3	0,906	0,05
DEA									
15 mass.%					30 mass.%				
0,55	73,4	3,7	0,956	0,05	0,54	77,3	3,9	0,905	0,05
1,04	72,1	3,6	1,144	0,06	1,03	77,3	3,9	0,983	0,05
2,07	63,2	3,2	1,240	0,06	1,97	71,7	3,6	1,041	0,05
TEA									
15 mass.%					30 mass.%				
0,54	48,2	2,6	0,963	0,05	0,52	51,1	2,6	0,601	0,03
1,06	46,7	2,3	1,067	0,05	1,03	50,4	2,5	0,946	0,05
5,31	45,0	2,3	1,350	0,07	5,36	50,1	2,5	1,176	0,06

Tableau A-3. Enthalpies de dissolution extrapolées à dilution infinie et solubilités du CO₂ obtenues à $T = 372,9$ K

p	$-H_s^\infty$	$-\delta H_s^\infty$	α	$\delta\alpha$	p	$-H_s^\infty$	$-\delta H_s^\infty$	α	$\delta\alpha$
/ MPa	/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)		/ (mol CO ₂ / mol AMINE)		/ MPa	/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)		/ (mol CO ₂ / mol AMINE)	
AMP									
		15 mass. %					30 mass. %		
0,55	71,5	3,6	0,756	0,04	0,58	76,9	3,8	0,651	0,03
1,09	70,9	3,9	0,888	0,04	1,06	72,8	3,6	0,790	0,04
3,22	65,2	3,3	1,043	0,05	3,14	71,3	3,6	0,978	0,05
MDEA									
		15 mass. %					30 mass. %		
0,52	56,7	2,8	0,585	0,03	0,51	58,8	2,9	0,400	0,02
1,00	55,9	2,8	0,72	0,04	1,00	58,6	2,9	0,550	0,03
3,02	48,0	2,4	1,1	0,06	3,16	54,2	2,7	0,875	0,04
					5,29	49,3	2,5	1,045	0,05
MEA									
		15 mass. %					30 mass. %		
0,55	89,8	4,5	0,595	0,03	0,54	90,2	4,5	0,500	0,03
1,05	88,8	4,7	0,621	0,03	1,03	86,5	4,3	0,561	0,03
3,08	80,1	3,6	0,849	0,04	3,07	85,2	4,3	0,708	0,04
5,19	60,4	3,0	0,984	0,05	5,13	68,8	3,4	0,805	0,04
DEA									
		15 mass. %					30 mass. %		
0,55	73,0	3,7	0,599	0,03	0,55	77,3	3,9	0,490	0,02
1,04	69,2	3,5	0,671	0,03	1,02	76,0	3,8	0,610	0,03
3,08	57,6	2,9	0,987	0,05	3,09	70,7	3,5	0,899	0,04
TEA									
		15 mass. %					30 mass. %		
0,55	50,1	2,7	0,284	0,01	0,54	53,3	2,5	0,210	0,01
1,07	49,7	2,5	0,490	0,02	1,06	52,2	2,6	0,300	0,02
3,20	47,3	1,8	1,025	0,05	3,11	51,2	2,1	0,745	0,04

3. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans les solutions étudiées

3-1. Système {CO₂-H₂O-AMP}

Tableau A-4. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 15 mass.%
à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d' AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,21$ MPa					
0,268	0,012	20,3	0,3	75,9	1,3
0,382	0,015	29,0	0,4	75,8	1,1
0,504	0,022	37,0	0,6	73,3	1,2
0,508	0,020	38,2	0,7	75,3	1,3
0,634	0,025	45,6	1,1	71,9	1,7
0,735	0,030	50,9	1,5	69,2	2,1
0,794	0,032	55,0	1,3	69,2	1,6
0,889	0,035	59,8	1,3	67,3	1,5
0,976	0,040	63,5	5,0	65,1	5,1
1,041	0,042	64,3	5,0	62,9	4,8
1,180	0,050	64,3	1,6	54,5	1,4
1,351	0,055	64,8	2,0	48,0	1,5
1,472	0,060	64,9	1,7	44,1	1,1
1,510	0,056	63,9	1,8	42,3	1,2
1,590	0,062	63,9	1,7	40,2	1,0
1,594	0,065	64,8	1,8	40,7	1,1
1,747	0,068	63,3	1,6	36,3	0,9

Tableau A-4. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,56 \text{ MPa}$					
0,271	0,005	20,5	0,1	75,4	0,5
0,406	0,008	30,8	0,3	75,7	0,7
0,475	0,009	35,5	0,3	74,8	0,6
0,497	0,009	36,5	0,3	73,4	0,7
0,551	0,010	40,7	0,3	73,9	0,6
0,610	0,012	43,3	0,4	70,9	0,6
0,813	0,015	53,5	0,6	65,8	0,7
0,949	0,018	59,9	0,7	63,2	0,7
1,050	0,019	63,3	0,8	63,7	0,8
1,084	0,020	62,7	0,8	57,9	0,7
1,174	0,022	63,7	0,8	54,3	0,7
1,264	0,024	64,1	0,8	50,7	0,7
1,355	0,026	63,6	0,8	46,9	0,6
1,355	0,026	61,2	0,8	45,2	0,6

Tableau A-4. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,98 \text{ MPa}$					
0,126	0,002	9,2	0,1	73,6	0,8
0,171	0,002	12,6	0,2	73,8	1,2
0,238	0,003	17,4	0,4	73,1	1,6
0,257	0,003	18,4	0,8	71,5	3,3
0,349	0,005	25,6	0,3	73,2	0,8
0,403	0,005	29,6	0,4	73,4	0,9
0,454	0,006	33,0	0,4	72,7	0,8
0,466	0,006	35,0	0,5	75,2	1,2
0,542	0,007	39,0	0,6	72,0	1,0
0,582	0,008	42,2	0,5	72,6	0,8
0,639	0,008	44,4	0,5	69,5	0,7
0,698	0,010	48,2	0,5	69,1	0,7
0,786	0,010	52,1	0,6	66,2	0,7
0,814	0,011	54,0	0,6	66,3	0,7
0,884	0,012	56,5	0,5	63,9	0,6
0,931	0,013	59,5	0,6	63,9	0,6
0,972	0,012	60,1	1,0	61,8	1,0
0,973	0,012	60,4	0,6	62,1	0,6
1,047	0,015	63,1	0,7	60,3	0,7
1,102	0,013	62,2	0,7	56,4	0,6
1,167	0,015	63,3	0,7	54,2	0,6
1,172	0,016	57,0	0,8	48,7	0,7
1,232	0,016	62,2	0,8	50,5	0,7
1,302	0,018	60,4	0,7	46,4	0,6
1,339	0,018	61,7	0,8	46,1	0,6
1,344	0,018	57,6	0,6	42,9	0,5
1,436	0,019	61,5	0,7	42,8	0,5
1,555	0,021	62,0	0,7	39,8	0,5
1,582	0,020	62,3	0,7	39,4	0,5
1,766	0,023	63,0	0,8	35,7	0,4
1,828	0,022	62,4	0,7	34,2	0,4
1,912	0,024	62,7	0,7	32,8	0,4

Tableau A-4. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 2,03 \text{ MPa}$					
0,226	0,002	16,1	0,1	71,3	0,3
0,282	0,002	20,0	0,2	70,7	0,6
0,374	0,003	27,2	0,4	72,8	1,1
0,380	0,003	27,1	2,0	71,4	5,4
0,407	0,003	28,7	0,2	70,5	0,4
0,517	0,004	37,5	0,2	72,4	0,3
0,548	0,004	38,6	0,2	70,4	0,4
0,571	0,004	40,4	0,3	70,8	0,5
0,647	0,005	45,5	0,2	70,3	0,3
0,662	0,004	44,5	0,3	67,2	0,4
0,731	0,005	50,5	0,3	68,8	0,4
0,776	0,006	52,1	0,2	67,1	0,3
0,790	0,005	53,9	0,4	68,2	0,5
0,831	0,006	55,9	0,3	67,3	0,4
0,842	0,006	56,0	0,7	66,5	0,8
0,854	0,006	56,7	0,4	66,3	0,5
0,880	0,006	59,2	0,4	67,2	0,4
0,906	0,007	59,3	0,3	65,5	0,3
0,919	0,006	59,7	0,3	64,9	0,4
0,967	0,007	63,3	0,4	65,4	0,4
0,983	0,007	62,0	0,3	63,1	0,3
1,035	0,008	64,9	0,3	62,7	0,3
1,035	0,008	64,9	0,3	62,7	0,3
1,079	0,008	65,8	1,2	61,0	1,2
1,120	0,008	68,2	0,4	60,9	0,4
1,178	0,008	69,4	0,4	58,9	0,3
1,181	0,008	69,2	0,4	58,6	0,3
1,307	0,009	69,7	0,5	53,4	0,4
1,421	0,010	69,8	0,5	49,1	0,3
1,490	0,010	69,9	0,4	46,9	0,3
1,552	0,011	70,3	0,4	45,3	0,3
1,671	0,012	70,4	0,5	42,1	0,3

Tableau A-4. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,20 \text{ MPa}$					
0,349	0,002	25,0	0,1	71,5	0,3
0,384	0,002	26,1	0,1	68,0	0,2
0,437	0,002	30,4	0,1	69,6	0,3
0,533	0,003	36,9	0,2	69,2	0,4
0,614	0,003	40,4	0,2	65,8	0,2
0,707	0,004	44,6	0,2	63,1	0,2
0,727	0,004	47,1	0,9	64,7	1,2
0,768	0,004	47,1	1,3	61,3	1,7
0,797	0,004	50,9	4,3	63,9	5,4
0,854	0,005	53,3	0,7	62,4	0,8
0,872	0,005	52,6	1,3	60,4	1,4
0,924	0,005	55,3	0,2	59,9	0,2
0,937	0,005	56,9	1,9	60,7	2,0
0,985	0,005	59,7	0,4	60,5	0,4
1,019	0,005	59,6	0,7	58,5	0,7
1,045	0,006	61,7	0,3	59,0	0,3
1,078	0,006	62,7	0,4	58,2	0,3
1,083	0,006	62,2	0,7	57,5	0,6
1,130	0,006	65,2	0,3	57,7	0,3
1,151	0,006	65,5	0,3	56,9	0,3
1,188	0,006	66,6	0,4	56,0	0,3
1,198	0,006	65,9	0,3	55,0	0,3
1,240	0,007	67,2	0,3	54,2	0,2
1,263	0,007	67,2	0,3	53,3	0,2
1,276	0,007	66,8	0,4	52,4	0,3
1,351	0,007	69,3	0,4	51,3	0,3
1,363	0,007	69,1	0,3	50,7	0,2
1,461	0,008	69,5	0,3	47,6	0,2
1,518	0,008	70,8	0,4	46,6	0,2
1,585	0,009	69,6	0,4	43,9	0,3
1,699	0,009	70,0	0,3	41,2	0,2
1,807	0,010	70,1	0,3	38,8	0,2
1,891	0,010	70,5	0,4	37,3	0,2
2,090	0,011	70,4	0,3	33,7	0,1
2,130	0,012	70,9	0,3	33,3	0,2
2,356	0,013	71,5	0,3	30,4	0,1
2,538	0,013	71,6	0,3	28,2	0,1
2,770	0,015	71,6	0,3	25,9	0,1

Tableau A-5. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 30 mass.%
à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,25$ MPa					
0,096	0,003	7,2	0,1	74,8	0,8
0,115	0,004	9,0	0,1	77,9	1,0
0,159	0,005	11,8	0,9	74,6	5,9
0,186	0,006	14,1	0,2	75,9	1,1
0,211	0,007	16,1	0,2	76,0	0,7
0,247	0,008	18,5	0,2	74,9	0,8
0,316	0,010	23,9	0,3	75,6	0,9
0,372	0,012	27,9	0,7	74,9	2,0
0,383	0,012	28,8	0,3	75,1	0,9
0,432	0,015	32,8	1,3	75,8	3,1
0,474	0,015	36,2	0,5	76,3	1,0
0,546	0,016	41,1	0,5	75,4	1,0
0,553	0,017	41,7	3,1	75,4	5,6
0,593	0,020	43,5	1,7	73,4	2,8
0,597	0,023	45,3	1,1	76,0	1,8
0,624	0,022	46,0	0,7	73,7	1,2
0,732	0,031	51,5	1,1	70,3	1,4
0,764	0,031	53,4	1,9	70,0	2,6
0,770	0,034	54,7	1,2	71,0	1,5
0,794	0,031	56,9	1,1	71,7	1,4
0,874	0,037	59,3	1,6	67,9	1,8
0,947	0,040	63,8	1,5	67,4	1,6
0,983	0,036	60,7	1,7	61,7	1,7
1,064	0,043	62,4	2,2	57,9	2,0
1,186	0,046	62,2	1,5	52,5	1,3
1,278	0,042	61,3	1,3	48,0	1,0
1,327	0,047	61,3	1,4	46,2	1,0
1,465	0,050	60,7	1,4	41,4	0,9
1,555	0,053	60,8	1,4	39,3	0,9

Tableau A-5. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,51 \text{ MPa}$					
0,142	0,003	10,7	0,1	74,9	0,7
0,174	0,004	13,0	0,1	74,5	0,6
0,233	0,005	17,5	0,2	76,3	0,7
0,259	0,004	19,6	0,2	75,6	0,7
0,291	0,006	22,1	0,2	75,9	0,6
0,361	0,007	28,1	0,5	77,8	1,3
0,384	0,007	29,7	0,3	77,4	0,9
0,433	0,008	33,7	0,5	77,9	1,1
0,502	0,009	38,5	0,3	76,6	0,6
0,514	0,009	39,4	0,5	76,6	1,0
0,593	0,011	44,2	0,5	74,6	0,8
0,598	0,011	44,9	0,7	75,2	1,1
0,637	0,011	47,2	0,7	74,0	1,1
0,683	0,013	48,6	0,6	71,2	0,9
0,693	0,013	48,8	0,5	70,5	0,7
0,711	0,013	51,8	0,6	72,8	0,9
0,753	0,013	54,3	0,6	72,1	0,7
0,878	0,016	58,1	0,6	66,1	0,7
0,918	0,017	59,6	0,8	64,9	0,9
0,929	0,019	59,1	1,3	63,6	1,4
0,972	0,018	64,0	0,8	61,4	0,8
1,036	0,020	64,1	0,9	61,9	0,9
1,042	0,023	64,3	1,5	60,0	1,5
1,086	0,021	64,7	0,8	57,5	0,7
1,239	0,026	65,0	0,8	50,4	0,7
1,274	0,024	64,3	1,1	50,5	0,9
1,320	0,024	64,0	0,8	48,5	0,6
1,380	0,027	64,1	0,9	46,5	0,6
1,472	0,029	64,4	1,0	43,7	0,6
1,486	0,026	63,0	0,8	42,4	0,6
1,598	0,030	64,5	0,8	40,4	0,5
1,845	0,032	64,3	0,8	34,8	0,4
1,872	0,034	62,6	0,9	33,4	0,5

Tableau A-5. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,01 \text{ MPa}$					
0,123	0,001	9,4	0,2	76,2	1,3
0,123	0,001	9,2	0,3	74,3	2,5
0,228	0,003	17,8	0,1	78,0	0,5
0,247	0,003	18,7	0,1	75,9	0,5
0,315	0,003	23,8	0,4	75,5	1,4
0,315	0,003	23,8	0,7	75,6	2,1
0,315	0,003	23,6	3,1	74,8	9,7
0,391	0,004	29,3	0,3	74,9	0,9
0,424	0,004	32,1	0,4	75,7	0,9
0,424	0,004	31,9	0,2	75,2	0,5
0,424	0,004	32,1	0,2	75,7	0,6
0,455	0,005	33,7	0,4	74,1	0,8
0,530	0,006	39,1	0,6	73,7	1,1
0,569	0,007	41,3	0,3	72,5	0,5
0,605	0,007	45,1	0,4	74,5	0,6
0,623	0,007	45,6	0,3	73,1	0,5
0,623	0,007	46,8	0,6	75,1	1,0
0,623	0,007	47,1	0,4	75,6	0,6
0,662	0,007	47,5	0,4	71,7	0,6
0,716	0,008	52,2	0,4	73,0	0,6
0,767	0,008	53,5	0,5	69,8	0,6
0,767	0,008	53,7	0,4	70,0	0,5
0,821	0,009	56,1	0,4	68,3	0,5
0,844	0,010	58,0	0,5	68,7	0,5
0,844	0,010	57,4	0,5	68,1	0,5
0,936	0,010	61,9	0,5	66,1	0,5
0,978	0,010	61,9	0,5	63,3	0,5
1,049	0,011	63,4	0,6	60,5	0,6
1,049	0,011	63,2	0,8	60,2	0,8
1,181	0,013	63,2	0,5	53,5	0,4
1,364	0,014	63,1	0,6	46,3	0,4
1,516	0,015	63,2	0,5	41,7	0,3
1,620	0,018	61,9	0,5	38,2	0,3

Tableau A-5. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 2,19 \text{ MPa}$					
0,283	0,002	20,4	0,2	71,9	0,8
0,427	0,003	31,2	0,1	73,1	0,3
0,578	0,004	42,0	0,3	72,6	0,5
0,729	0,005	52,4	0,3	71,9	0,4
0,884	0,006	61,2	0,4	69,2	0,5
1,043	0,007	68,6	0,3	65,8	0,3
1,111	0,007	71,4	0,6	63,7	0,5
1,146	0,008	70,0	0,5	61,0	0,5
1,229	0,008	71,6	0,6	58,2	0,5
1,412	0,009	69,5	0,4	49,2	0,2
1,433	0,009	71,0	0,6	49,6	0,4
1,606	0,011	70,9	0,6	44,2	0,4

Tableau A-5. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,10 \text{ MPa}$					
0,503	0,003	37,5	0,1	74,5	0,3
0,550	0,003	41,0	0,2	74,7	0,3
0,617	0,003	46,2	0,4	74,8	0,6
0,678	0,004	50,1	0,3	73,9	0,5
0,812	0,005	57,9	0,4	71,3	0,5
0,859	0,005	63,6	0,4	74,0	0,5
0,904	0,005	64,7	0,4	71,5	0,5
0,908	0,005	63,0	0,4	69,3	0,5
0,940	0,005	67,0	0,3	71,3	0,3
0,959	0,005	67,3	0,5	70,2	0,5
0,984	0,005	69,2	0,5	70,3	0,5
1,011	0,006	69,2	0,5	68,4	0,5
1,016	0,006	68,7	0,5	67,6	0,5
1,037	0,006	69,2	0,5	66,7	0,5
1,255	0,007	70,1	0,5	55,9	0,4
1,421	0,008	69,9	0,5	49,2	0,4
1,514	0,008	70,7	0,4	46,7	0,3
1,758	0,010	70,4	0,5	40,0	0,3
2,035	0,011	70,4	0,5	34,6	0,2

Tableau A-6. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 15 mass.%
à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,137	0,003	9,8	0,9	71,2	6,9
0,206	0,004	14,7	1,1	71,5	5,1
0,270	0,005	19,3	0,3	71,7	1,2
0,274	0,005	19,8	1,2	72,2	4,3
0,343	0,006	24,5	1,4	71,4	4,1
0,389	0,008	28,7	0,7	73,9	1,9
0,403	0,008	29,0	0,5	71,8	1,1
0,471	0,009	32,8	0,3	69,7	0,7
0,547	0,010	38,7	0,7	70,7	1,2
0,617	0,011	43,6	1,7	70,6	2,7
0,684	0,013	47,8	0,6	69,9	0,8
0,756	0,014	51,4	1,7	68,0	2,3
0,814	0,015	51,8	5,9	63,6	7,3
0,910	0,017	52,2	0,6	57,4	0,6
0,950	0,018	52,5	0,7	55,2	0,7
1,086	0,020	47,8	0,5	44,0	0,5
1,120	0,020	50,0	2,8	44,6	2,5
1,221	0,023	49,2	2,9	40,3	2,4
1,352	0,025	49,3	2,3	36,5	1,7
1,357	0,025	44,0	0,6	32,4	0,5
1,654	0,030	46,2	0,6	27,9	0,4

Tableau A-6. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,09 \text{ MPa}$					
0,136	0,002	9,8	0,3	71,8	1,9
0,204	0,002	14,8	0,2	72,6	1,0
0,275	0,003	19,7	0,2	71,7	0,7
0,340	0,004	23,6	0,2	69,5	0,6
0,416	0,005	29,6	0,3	71,2	0,7
0,482	0,006	33,0	0,3	68,5	0,6
0,553	0,007	37,2	1,0	67,3	1,8
0,691	0,008	45,3	0,4	65,5	0,6
0,758	0,009	50,2	0,5	66,2	0,6
0,830	0,010	53,3	0,6	64,3	0,7
0,888	0,011	56,4	0,6	63,6	0,7
0,962	0,012	56,6	0,5	58,8	0,5
1,090	0,013	55,9	0,5	51,3	0,5
1,215	0,015	55,7	0,6	45,9	0,5
1,339	0,016	55,1	0,6	41,1	0,4
1,529	0,018	54,8	0,6	35,9	0,4
1,894	0,023	53,4	0,6	28,2	0,3

Tableau A-6. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,22 \text{ MPa}$					
0,362	0,003	23,0	1,4	63,7	3,7
0,362	0,003	24,1	0,1	66,7	0,3
0,479	0,004	32,5	1,0	67,9	2,0
0,585	0,005	37,9	3,0	64,8	5,1
0,690	0,006	44,5	0,4	64,4	0,6
0,884	0,007	56,7	1,8	64,1	2,1
0,884	0,007	57,4	0,4	64,9	0,4
0,890	0,007	55,7	2,7	62,5	3,0
0,913	0,007	55,5	6,0	60,7	6,6
0,953	0,008	60,0	0,7	62,9	0,8
0,979	0,008	62,9	0,6	64,3	0,6
1,039	0,009	64,9	0,5	62,5	0,4
1,043	0,008	65,7	0,5	63,0	0,5
1,085	0,009	65,6	0,4	60,5	0,4
1,207	0,009	67,1	0,4	55,6	0,3
1,290	0,010	67,6	1,2	52,4	0,9
1,326	0,011	66,5	0,5	50,2	0,4
1,399	0,011	67,1	0,4	47,9	0,3
1,413	0,011	66,3	0,5	46,9	0,3
1,462	0,012	67,7	0,5	46,3	0,3
1,573	0,013	66,9	0,5	42,6	0,3
1,634	0,014	67,2	0,5	41,1	0,3
1,768	0,015	66,8	0,8	37,8	0,5

Tableau A-7. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 30 mass.%
à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,58$ MPa					
0,136	0,003	10,2	0,2	75,0	1,3
0,202	0,004	15,5	0,2	77,0	0,7
0,213	0,004	16,0	1,8	75,4	8,3
0,235	0,004	18,5	0,4	78,7	1,6
0,252	0,004	19,0	0,1	75,5	0,6
0,252	0,004	19,1	1,4	75,9	5,4
0,284	0,005	21,2	0,4	74,5	1,3
0,342	0,006	26,7	0,3	78,1	0,8
0,382	0,007	30,1	0,4	78,7	1,1
0,382	0,007	29,4	0,5	77,1	1,4
0,432	0,008	33,1	0,3	76,6	0,8
0,461	0,008	34,6	0,3	74,9	0,7
0,513	0,009	39,8	0,5	77,5	0,9
0,545	0,010	41,8	0,4	76,7	0,7
0,578	0,010	42,9	0,5	74,2	0,9
0,651	0,011	45,8	0,6	70,4	0,9
0,724	0,013	45,3	0,6	62,6	0,9
0,804	0,015	44,4	2,4	55,2	3,0
0,910	0,017	43,5	1,8	47,8	2,0
1,016	0,018	42,1	1,4	41,5	1,4
1,137	0,020	41,1	0,5	36,1	0,4
1,274	0,023	39,9	0,5	31,4	0,4
1,398	0,025	39,0	0,6	27,9	0,4
1,531	0,028	37,5	0,5	24,5	0,3

Tableau A-7. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,06 \text{ MPa}$					
0,264	0,003	18,8	3,6	71,3	13,8
0,332	0,004	22,9	1,9	69,1	5,7
0,399	0,005	29,4	0,4	73,8	1,1
0,474	0,006	35,3	0,4	74,4	0,8
0,532	0,007	39,1	0,3	73,6	0,6
0,604	0,007	44,8	0,4	74,3	0,7
0,665	0,008	48,6	0,4	73,0	0,7
0,738	0,009	53,2	0,5	72,1	0,7
0,790	0,010	54,4	0,6	68,9	0,7
0,858	0,011	54,5	1,1	63,6	1,3
0,923	0,011	53,8	0,5	58,3	0,5
0,985	0,012	53,5	0,7	54,3	0,7
1,057	0,013	53,5	0,5	50,6	0,5
1,190	0,015	52,9	0,5	44,4	0,4
1,310	0,016	52,3	0,6	40,0	0,4
1,444	0,018	51,8	0,6	35,9	0,4

Tableau A-7. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{AMP})		/ (kJ·mol ⁻¹ d'AMP)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,14 \text{ MPa}$					
0,178	0,001	11,9	0,3	66,8	1,6
0,263	0,002	18,3	0,1	69,5	0,4
0,348	0,003	25,6	0,2	73,6	0,4
0,439	0,004	31,2	0,8	71,0	1,9
0,530	0,004	38,3	0,2	72,2	0,3
0,635	0,005	45,2	1,0	71,2	1,5
0,720	0,006	50,5	0,6	70,1	0,9
0,802	0,007	53,1	4,8	66,2	5,9
0,863	0,007	58,1	0,4	67,3	0,4
0,868	0,007	59,3	0,8	68,3	0,9
0,954	0,008	62,2	1,3	65,3	1,3
0,978	0,008	62,5	0,4	63,9	0,4
1,030	0,009	62,7	0,6	60,8	0,6
1,096	0,009	61,3	0,4	56,0	0,4
1,187	0,010	60,4	0,6	50,9	0,5
1,249	0,010	64,1	0,5	51,3	0,4
1,341	0,011	63,9	0,4	47,7	0,3
1,404	0,011	64,0	0,5	45,6	0,4
1,624	0,013	63,8	0,5	39,3	0,3
1,813	0,015	63,9	0,7	35,2	0,4

3-2. Système {CO₂-H₂O-MDEA}

Tableau A-8. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 15 mass.% à $T = 322,5$ K

α / (mol _{CO₂} / mol _{MDEA})	$\delta\alpha$	$-H_s$ / (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)	$-\delta H_s$	$-H_s$ / (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	$-\delta H_s$
$p = 0,52$ MPa					
0,439	0,008	25,3	0,3	57,6	0,6
0,504	0,01	29,3	0,3	58,2	0,5
0,614	0,012	34,2	0,3	55,6	0,6
0,658	0,013	37	0,4	56,2	0,6
0,774	0,015	42,2	0,6	54,6	0,8
0,834	0,016	46,3	0,5	55,6	0,6
0,91	0,017	47,6	0,8	52,4	0,9
1,022	0,018	52,1	0,6	51	0,6
1,092	0,02	51,7	0,6	47,3	0,6
1,207	0,022	52,8	0,8	43,7	0,6
1,273	0,023	51,8	0,8	40,7	0,6
1,393	0,025	52,5	0,7	37,7	0,5
1,512	0,027	52,4	0,7	34,6	0,4

Tableau A-8. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,98 \text{ MPa}$					
0,327	0,004	19	0,3	58,1	1
0,408	0,005	23,7	0,3	58	0,8
0,49	0,006	28,5	0,5	58,1	1
0,571	0,008	32,9	0,4	57,6	0,7
0,639	0,009	35,7	0,3	55,9	0,5
0,639	0,009	35,3	0,8	55,2	1,2
0,703	0,009	38,9	0,6	55,3	0,9
0,734	0,01	40,5	0,4	55,1	0,6
0,816	0,011	43,4	0,4	53,2	0,5
0,888	0,012	47,9	0,5	53,9	0,6
0,979	0,013	50,4	0,5	51,5	0,5
1,033	0,014	52,5	0,9	50,8	0,9
1,122	0,015	53,8	0,5	47,9	0,5
1,155	0,015	54,1	0,5	46,8	0,5
1,32	0,017	54,2	0,6	41	0,5
1,501	0,019	54,1	0,6	36	0,4
1,685	0,022	54,2	0,6	32,1	0,4
1,853	0,024	53,8	0,6	29	0,3

Tableau A-8. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,17 \text{ MPa}$					
0,604	0,003	31	0,2	51,3	0,3
0,694	0,004	35,2	0,7	50,7	1
0,736	0,004	35,6	0,3	48,4	0,4
0,825	0,005	39,3	0,9	47,6	1
0,825	0,005	40,1	0,2	48,5	0,3
0,894	0,005	44,4	0,4	49,6	0,4
0,894	0,005	44,1	0,4	49,3	0,5
0,973	0,005	47	0,5	48,2	0,6
0,974	0,005	46,2	1,6	47,5	1,6
1,042	0,006	51	0,8	48,9	0,8
1,095	0,006	53,1	0,4	48,5	0,3
1,199	0,007	53,9	0,9	44,9	0,7
1,251	0,007	56,2	0,4	44,9	0,3
1,351	0,007	56,9	0,4	42,1	0,3
1,465	0,008	56,8	0,4	38,7	0,2
1,575	0,009	57,4	0,4	36,4	0,2
1,75	0,01	56,7	0,4	32,4	0,2
2,144	0,012	57,4	0,3	26,8	0,2
2,59	0,014	56,8	0,5	21,9	0,2

Tableau A-9. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 30 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,52$ MPa					
0,256	0,005	15,2	0,2	59,4	0,7
0,352	0,007	21,4	0,3	60,7	1
0,355	0,007	21	0,2	59,1	0,5
0,44	0,008	26,7	0,2	60,7	0,5
0,528	0,01	30,5	0,3	57,7	0,5
0,628	0,012	36,2	0,4	57,6	0,6
0,652	0,013	38,7	0,4	59,3	0,6
0,714	0,015	42	0,5	58,8	0,6
0,948	0,017	50,1	0,6	52,9	0,6
0,954	0,017	50,8	0,6	53,3	0,7
1,042	0,018	51,1	0,5	49	0,5
1,137	0,02	50,6	0,5	44,5	0,5

Tableau A-9. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,02 \text{ MPa}$					
0,341		0,008	19,6	0,3	57,5
0,387		0,009	22	0,3	56,7
0,435		0,01	24,6	0,3	56,7
0,478		0,011	27,3	0,3	57,1
0,501		0,012	29,2	0,3	58,3
0,548		0,013	31,3	0,4	57,1
0,59		0,014	33,8	0,4	57,3
0,639		0,016	36,3	0,5	56,8
0,695		0,017	39,3	0,6	56,5
0,782		0,019	43,9	0,6	56,1
0,869		0,021	48,4	0,6	55,7
0,919		0,023	50,2	0,7	54,7
1,011		0,025	51,9	0,8	51,4
1,095		0,027	52	0,8	47,5
1,203		0,029	52,2	0,8	43,4
1,328		0,031	52,4	0,8	39,5
1,43		0,033	52,5	0,8	36,7
1,624		0,037	52,6	0,9	32,4
1,857		0,042	52,5	0,9	28,3

Tableau A-9. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,14 \text{ MPa}$					
0,302	0,002	16,9	0,3	55,8	1
0,347	0,002	19,9	0,2	57,3	0,5
0,403	0,002	23	0,8	57	2
0,466	0,003	26,7	0,2	57,3	0,4
0,559	0,003	31,3	0,4	56	0,7
0,615	0,003	34,6	0,4	56,3	0,6
0,686	0,004	39,6	0,9	57,7	1,3
0,772	0,004	44,1	0,2	57,1	0,2
0,781	0,004	42,2	1	54	1,3
0,788	0,004	43,6	2,5	55,4	3,2
0,903	0,005	46,9	1,1	52	1,2
1,049	0,006	52	1,1	49,6	1
1,195	0,007	54	0,4	45,2	0,4
1,371	0,008	54,6	0,4	39,8	0,3
1,544	0,009	55	0,3	35,6	0,2
1,596	0,009	54,7	0,3	34,3	0,2
1,826	0,01	54,7	0,3	30	0,2
2,052	0,012	54,6	0,3	26,6	0,2
2,262	0,013	54,4	0,4	24,1	0,2
2,427	0,014	54,9	0,4	22,6	0,2

Tableau A-10. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 15
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,52$ MPa					
0,170	0,003	9,7	0,3	56,8	1,6
0,260	0,005	14,7	0,2	56,4	0,7
0,280	0,005	15,7	0,2	55,9	0,7
0,355	0,007	20,3	0,3	57,2	0,9
0,366	0,007	20,6	0,8	56,3	2,3
0,441	0,008	25,6	0,3	58,0	0,6
0,459	0,008	25,7	0,2	56,0	0,5
0,532	0,010	30,2	0,6	56,7	1,0
0,549	0,010	30,6	0,5	55,7	1,0
0,551	0,010	30,6	2,8	55,5	5,2
0,618	0,012	31,9	0,4	51,6	0,7
0,619	0,012	32,4	0,3	52,3	0,5
0,708	0,013	30,4	0,3	42,9	0,5
0,732	0,013	31,7	0,6	43,2	0,8
0,746	0,013	30,9	0,4	41,5	0,5
0,761	0,013	31,4	0,4	41,3	0,5
0,825	0,015	30,6	0,7	37,2	0,8
0,889	0,017	29,4	3,3	33,1	3,7
0,900	0,017	29,3	0,7	32,6	0,8
0,916	0,017	29,1	0,5	31,8	0,5
0,991	0,018	28,6	0,6	28,8	0,6
1,081	0,020	27,6	0,6	25,5	0,5
1,100	0,020	27,1	3,1	24,7	2,8
1,171	0,022	26,6	0,6	22,8	0,5
1,303	0,023	25,7	2,0	19,8	1,5
1,303	0,023	27,0	0,7	20,7	0,6
1,308	0,023	26,3	0,4	20,1	0,3
1,332	0,023	26,2	0,4	19,7	0,3
1,395	0,025	24,1	1,0	17,3	0,7
1,445	0,027	24,6	0,6	17,0	0,4
1,464	0,027	22,4	0,8	15,3	0,5
1,470	0,027	23,1	0,6	15,7	0,4

Tableau A-10. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,00 \text{ MPa}$					
0,315	0,004	17,7	0,5	56,1	1,6
0,317	0,004	17,5	0,2	55,3	0,6
0,329	0,004	18,6	0,2	56,5	0,6
0,329	0,004	18,3	0,5	55,6	1,5
0,337	0,004	18,8	0,3	55,9	1,0
0,411	0,005	23,0	0,8	55,8	2,0
0,500	0,006	27,9	0,3	55,8	0,6
0,535	0,006	29,8	1,6	55,7	2,9
0,575	0,008	30,5	2,9	53,1	5,1
0,603	0,008	32,4	0,3	53,7	0,5
0,648	0,009	35,5	1,2	54,8	1,8
0,689	0,009	36,0	0,8	52,2	1,1
0,734	0,010	37,0	0,4	50,5	0,6
0,762	0,009	38,6	0,4	50,7	0,6
0,788	0,010	38,5	0,4	48,9	0,5
0,852	0,011	38,1	0,4	44,6	0,5
0,892	0,011	38,5	1,0	43,2	1,1
0,972	0,012	38,2	1,4	39,3	1,5
1,022	0,013	37,4	0,4	36,6	0,4
1,070	0,013	37,8	1,3	35,3	1,3
1,183	0,015	36,7	0,5	31,0	0,4
1,337	0,017	36,0	0,4	26,9	0,3

Tableau A-10. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,02 \text{ MPa}$					
0,604	0,005	29,1	0,4	48,1	0,6
0,605	0,005	29,1	0,5	48,1	0,9
0,702	0,006	33,4	0,4	47,6	0,5
0,706	0,006	33,9	1,0	48,1	1,5
0,768	0,006	36,9	0,4	48,1	0,5
0,800	0,007	37,4	0,3	46,7	0,3
0,808	0,007	37,2	0,9	46,1	1,1
0,872	0,007	40,4	0,3	46,3	0,3
0,907	0,008	40,5	0,2	44,7	0,3
0,907	0,008	41,4	0,3	45,7	0,3
0,916	0,008	42,2	0,8	46,1	0,8
0,964	0,008	42,4	0,4	43,9	0,4
1,007	0,009	46,2	1,0	45,9	1,0
1,007	0,009	45,5	0,3	45,2	0,3
1,036	0,009	49,2	0,9	47,5	0,8
1,088	0,009	49,9	0,4	45,9	0,3
1,096	0,009	49,8	1,5	45,5	1,4
1,096	0,010	48,5	0,3	44,2	0,3
1,128	0,010	49,2	1,0	43,6	0,9
1,134	0,010	49,6	0,3	43,7	0,3
1,135	0,010	50,0	1,6	44,0	1,5
1,137	0,010	51,0	0,6	44,8	0,6
1,221	0,010	52,4	0,4	42,9	0,3
1,345	0,012	52,5	0,5	39,0	0,3
1,545	0,013	51,9	0,4	33,6	0,3
1,751	0,015	51,4	1,0	29,3	0,6
2,008	0,017	51,7	0,4	25,7	0,2
2,206	0,019	51,4	0,5	23,3	0,2

Tableau A-11. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 30 mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,51$ MPa					
0,124	0,002	7,3	0,1	59,1	0,5
0,165	0,003	10,1	0,1	61,3	0,4
0,175	0,003	10,3	0,1	59,2	0,3
0,211	0,004	13,4	0,1	60,1	0,4
0,262	0,005	15,4	0,6	58,8	2,5
0,311	0,006	17,9	1,1	57,6	3,6
0,317	0,006	19,0	0,3	60,0	0,9
0,350	0,007	20,7	0,2	59,2	0,5
0,356	0,007	20,4	0,3	57,4	0,8
0,368	0,007	21,0	0,4	57,0	1,2
0,401	0,007	23,3	0,2	58,1	0,6
0,408	0,007	23,6	0,2	57,8	0,5
0,446	0,008	23,3	0,2	52,2	0,6
0,453	0,008	23,5	0,3	51,9	0,7
0,490	0,009	23,0	0,4	46,8	0,8
0,535	0,010	22,0	0,4	41,1	0,8
0,602	0,012	20,8	0,2	34,6	0,3
0,710	0,013	20,6	0,2	29,1	0,3
0,888	0,017	18,8	0,7	21,2	0,8
1,110	0,020	17,1	0,2	15,4	0,2
1,295	0,023	15,5	0,3	12,0	0,2
1,455	0,026	13,7	0,2	9,4	0,1

Tableau A-11. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,00 \text{ MPa}$					
0,160	0,004	9,6	0,1	59,9	0,8
0,205	0,005	11,9	5,7	57,9	27,7
0,239	0,006	14,6	0,3	61,0	1,4
0,282	0,007	17,4	0,4	61,6	1,4
0,285	0,007	15,9	0,3	55,7	1,0
0,321	0,008	19,6	0,2	61,1	0,7
0,326	0,008	18,5	0,3	56,9	0,9
0,326	0,008	19,6	0,8	60,2	2,4
0,347	0,008	19,6	1,0	56,3	2,8
0,365	0,009	22,0	0,3	60,3	0,9
0,413	0,010	23,1	0,4	56,0	1,0
0,438	0,010	24,2	0,5	55,3	1,1
0,456	0,011	27,1	0,3	59,6	0,8
0,487	0,012	28,5	0,4	58,5	0,9
0,526	0,012	29,1	0,9	55,3	1,6
0,544	0,013	29,7	1,7	54,6	3,2
0,561	0,014	29,6	0,6	52,7	1,0
0,610	0,015	30,9	0,6	50,7	1,0
0,633	0,016	30,8	0,5	48,7	0,7
0,670	0,017	30,2	0,4	45,0	0,6
0,717	0,018	30,5	0,4	42,6	0,6
0,743	0,019	29,6	0,5	39,8	0,6
0,754	0,019	29,8	0,4	39,6	0,6
0,802	0,020	30,3	0,6	37,8	0,7
0,837	0,021	29,6	0,5	35,3	0,6
0,877	0,021	30,2	0,5	34,5	0,6
1,042	0,025	29,3	0,8	28,1	0,8
1,389	0,033	28,0	0,6	20,1	0,4
1,737	0,042	27,3	0,7	15,7	0,4

Tableau A-11. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,16 \text{ MPa}$					
0,316	0,002	17,3	1,1	54,8	3,4
0,470	0,004	26,2	0,6	55,8	1,2
0,546	0,004	29,1	2,8	53,4	5,1
0,622	0,005	33,5	0,4	53,8	0,7
0,660	0,005	35,0	0,4	53,0	0,6
0,715	0,006	36,7	0,7	51,3	1,0
0,715	0,006	36,9	0,3	51,6	0,4
0,765	0,006	40,0	1,4	52,2	1,8
0,769	0,006	39,3	0,3	51,1	0,4
0,821	0,007	42,1	0,4	50,7	0,5
0,875	0,007	44,9	0,6	51,3	0,7
0,928	0,007	45,9	0,4	49,5	0,4
1,013	0,008	45,6	1,3	45,0	1,3
1,218	0,010	46,2	0,5	37,9	0,4
1,296	0,011	46,8	0,5	36,1	0,4
1,507	0,012	46,0	0,4	30,5	0,2
1,778	0,014	45,6	0,4	25,7	0,2
2,048	0,017	45,4	0,4	22,2	0,2

Tableau A-11. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MDEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MDEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,29 \text{ MPa}$					
0,307		0,002	14,3	0,1	46,6
0,395		0,002	20,1	0,1	50,8
0,587		0,003	29,0	0,1	50,6
0,621		0,003	29,3	2,1	47,2
0,699		0,004	32,7	1,0	46,8
0,805		0,004	37,8	1,0	47,0
0,819		0,005	38,3	0,4	47,2
0,862		0,005	39,0	0,6	45,2
0,979		0,005	46,6	0,8	47,6
1,003		0,006	46,6	0,8	46,5
1,045		0,006	50,2	0,5	48,0
1,061		0,006	50,0	0,2	47,2
1,108		0,006	49,1	0,6	44,3
1,146		0,006	50,1	0,8	43,8
1,224		0,007	48,0	1,0	39,2
1,263		0,007	50,7	0,6	40,1
1,424		0,008	51,0	0,5	35,8
1,614		0,009	50,8	0,4	31,4
1,849		0,010	50,8	0,4	27,5

3-3. Système {CO₂-H₂O-MEA}

Tableau A-12. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 15 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,53$ MPa					
0,136	0,003	12,3	2,5	89,9	18,6
0,182	0,003	17,0	0,6	93,4	3,0
0,215	0,004	20,8	0,3	96,7	1,3
0,263	0,005	24,3	0,3	92,6	1,0
0,324	0,006	28,8	0,6	88,9	2,0
0,350	0,007	30,7	0,2	87,5	0,7
0,396	0,007	33,7	0,4	85,0	1,0
0,417	0,008	35,7	0,3	85,5	0,7
0,438	0,009	36,3	0,4	82,8	0,9
0,487	0,009	38,5	0,4	79,2	0,7
0,525	0,010	40,0	0,5	76,1	1,0
0,556	0,010	40,3	1,1	72,4	1,9
0,613	0,011	42,0	0,4	68,5	0,7
0,673	0,012	43,5	0,4	64,7	0,6
0,769	0,014	43,7	0,5	56,9	0,7
0,927	0,017	43,7	0,6	47,1	0,6
1,510	0,028	42,3	0,6	28,0	0,4

Tableau A-12. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,04 \text{ MPa}$					
0,138	0,002	12,1	0,3	87,7	1,8
0,183	0,002	15,7	0,4	85,6	2,1
0,226	0,003	20,5	0,5	90,3	2,0
0,274	0,003	24,9	0,3	91,2	1,3
0,317	0,004	28,3	0,6	89,3	1,9
0,365	0,004	33,0	0,4	90,5	1,0
0,404	0,005	35,0	0,3	86,6	0,9
0,452	0,006	38,7	0,5	85,6	1,0
0,512	0,006	42,8	0,4	83,7	0,7
0,553	0,007	46,1	0,4	83,4	0,6
0,583	0,007	48,8	0,4	83,8	0,7
0,652	0,008	51,6	0,4	79,3	0,7
0,745	0,009	55,0	0,4	73,9	0,5
0,838	0,010	58,0	0,5	69,2	0,6
0,913	0,011	59,4	0,5	65,0	0,5
0,922	0,011	60,2	0,5	65,2	0,6
0,931	0,011	60,5	0,8	64,9	0,8
0,994	0,012	60,5	0,6	60,8	0,6
1,014	0,012	61,4	0,9	60,5	0,9
1,097	0,013	61,5	0,8	56,1	0,7
1,178	0,014	61,3	0,8	52,0	0,7
1,269	0,016	61,7	0,8	48,6	0,6
1,361	0,017	61,4	0,7	45,1	0,5
1,452	0,018	61,1	0,8	42,1	0,5

Tableau A-12. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,15 \text{ MPa}$					
0,357	0,002	28,0	0,3	78,3	0,8
0,411	0,002	35,9	0,6	87,2	1,4
0,424	0,002	37,2	0,3	87,6	0,6
0,453	0,002	39,7	0,2	87,6	0,5
0,456	0,002	35,4	0,6	77,8	1,3
0,483	0,003	40,3	0,5	83,5	1,0
0,487	0,003	42,2	0,3	86,7	0,7
0,524	0,003	45,1	0,4	86,1	0,7
0,572	0,003	47,5	0,5	83,2	0,9
0,594	0,003	45,5	0,3	76,7	0,5
0,622	0,003	50,0	0,3	80,4	0,5
0,670	0,004	52,0	0,7	77,6	1,1
0,687	0,004	53,1	0,5	77,3	0,7
0,729	0,004	52,7	0,3	72,3	0,5
0,753	0,004	54,2	0,3	72,0	0,5
0,763	0,004	56,0	1,0	73,5	1,3
0,801	0,004	56,7	0,4	70,8	0,5
0,854	0,005	59,7	0,3	69,9	0,4
0,857	0,005	59,9	0,6	69,9	0,7
0,867	0,005	60,0	0,5	69,3	0,6
0,950	0,005	61,1	0,3	64,3	0,3
0,950	0,005	61,7	1,0	65,0	1,1
0,991	0,005	63,7	0,4	64,3	0,4
1,016	0,006	61,1	0,5	60,2	0,5
1,085	0,006	62,6	0,8	57,7	0,7
1,123	0,006	63,0	1,0	56,1	0,9
1,128	0,006	63,7	1,2	56,5	1,1
1,171	0,006	63,0	1,4	53,8	1,2
1,208	0,007	63,2	0,7	52,3	0,6
1,302	0,007	60,5	2,1	46,4	1,6
1,317	0,007	62,3	1,3	47,3	1,0
1,401	0,008	63,8	1,0	45,5	0,7
1,420	0,008	62,6	0,8	44,1	0,6
1,423	0,008	61,5	0,4	43,2	0,3
1,587	0,01	61,7	1,3	38,9	0,8
2,010	0,011	60,8	1,7	30,2	0,9

Tableau A-13. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,51$ MPa					
0,087	0,002	8,2	0,1	94,4	0,6
0,130	0,003	12,6	0,2	96,9	1,6
0,181	0,003	16,7	0,1	92,6	0,5
0,230	0,004	21,3	0,1	92,5	0,6
0,281	0,005	26,6	0,3	94,4	0,9
0,310	0,006	29,2	0,5	94,2	1,7
0,391	0,008	37,0	0,6	94,4	1,6
0,448	0,009	41,2	0,4	92,0	0,8
0,515	0,009	45,4	0,5	88,1	1,0
0,542	0,010	46,5	0,4	85,7	0,8
0,576	0,011	48,5	0,6	84,1	1,0
0,632	0,012	50,8	0,5	80,4	0,7
0,652	0,013	52,4	0,5	80,4	0,8
0,736	0,014	52,2	0,5	70,9	0,7
0,739	0,015	52,3	0,5	70,8	0,7
0,828	0,015	52,6	0,7	63,5	0,8
0,828	0,015	52,6	0,6	63,5	0,7
0,954	0,017	52,1	0,6	54,6	0,6

Tableau A-13. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,03 \text{ MPa}$					
0,183	0,002	15,7	0,2	85,9	0,9
0,227	0,003	19,4	0,2	85,6	1,0
0,267	0,003	23,2	0,1	86,8	0,5
0,317	0,004	28,1	0,7	88,6	2,1
0,356	0,004	31,4	0,4	88,4	1,0
0,405	0,005	34,6	0,5	85,5	1,1
0,455	0,006	37,8	0,4	83,0	0,9
0,495	0,006	42,3	0,3	85,3	0,7
0,544	0,007	46,8	0,3	86,1	0,6
0,580	0,007	48,2	0,4	83,2	0,6
0,635	0,008	50,9	0,4	80,1	0,6
0,662	0,008	52,2	0,5	78,9	0,7
0,695	0,009	54,4	0,4	78,2	0,6
0,782	0,010	56,7	0,6	72,5	0,7
0,854	0,011	56,6	0,5	66,3	0,6
0,863	0,011	57,3	1,8	66,4	2,0
0,908	0,011	56,9	0,6	62,7	0,6
0,990	0,012	56,7	0,5	57,3	0,5
1,071	0,013	56,4	0,5	52,6	0,5
1,284	0,016	57,4	0,6	44,7	0,5
1,454	0,018	57,5	0,5	39,5	0,4

Tableau A-13. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,16 \text{ MPa}$					
0,283	0,002	23,9	0,7	84,4	2,6
0,310	0,002	26,2	0,8	84,7	2,6
0,341	0,002	29,1	0,5	85,3	1,4
0,385	0,002	32,5	0,4	84,6	1,1
0,394	0,002	33,6	0,6	85,3	1,4
0,434	0,002	37,2	0,7	85,7	1,6
0,443	0,002	36,9	0,3	83,3	0,7
0,507	0,003	42,6	0,4	84,0	0,7
0,507	0,003	42,1	0,3	83,1	0,7
0,507	0,003	42,4	0,3	83,7	0,6
0,518	0,003	43,6	0,5	84,1	0,9
0,593	0,003	48,6	0,3	82,0	0,5
0,600	0,003	47,0	0,2	78,3	0,4
0,601	0,003	48,3	0,3	80,3	0,5
0,627	0,003	50,3	0,7	80,1	1,1
0,644	0,004	51,0	0,4	79,2	0,7
0,655	0,004	50,0	1,7	76,4	2,6
0,704	0,004	53,9	3,1	76,5	4,4
0,714	0,004	52,2	0,4	73,1	0,5
0,729	0,004	53,4	0,5	73,3	0,6
0,773	0,004	56,0	0,9	72,4	1,1
0,830	0,004	56,9	0,4	68,5	0,5
0,837	0,005	58,1	0,8	69,4	0,9
0,837	0,005	58,7	0,8	70,1	0,9
0,906	0,005	58,8	0,3	65,4	0,3
0,937	0,005	57,9	0,2	61,8	0,3
0,975	0,005	58,6	0,4	60,1	0,4
1,031	0,006	59,1	0,5	57,3	0,5
1,079	0,006	59,1	0,4	54,7	0,4
1,111	0,006	58,5	0,3	52,7	0,2
1,171	0,007	58,8	0,5	50,2	0,4
1,238	0,007	58,3	0,3	47,1	0,2
1,282	0,007	59,0	0,5	46,0	0,4
1,292	0,007	58,7	0,3	45,5	0,2
1,476	0,008	58,3	0,4	39,5	0,3
1,532	0,009	58,7	0,3	38,3	0,2
1,684	0,009	59,1	0,3	35,1	0,2
1,832	0,010	59,3	0,3	32,4	0,2

Tableau A-14. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 15
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,058	0,001	6,4	0,2	110,2	3,9
0,090	0,002	7,0	0,3	78,4	3,6
0,137	0,003	11,7	0,5	85,1	3,5
0,183	0,003	14,6	0,7	79,9	4,0
0,229	0,004	18,9	1,3	82,5	5,6
0,263	0,005	21,8	0,6	82,7	2,2
0,309	0,006	27,8	2,5	90,2	8,1
0,309	0,006	29,7	0,5	96,4	1,5
0,365	0,007	33,1	0,4	90,8	1,0
0,366	0,007	34,9	0,4	95,4	1,1
0,419	0,008	38,0	0,6	90,8	1,3
0,458	0,009	43,4	0,5	94,8	1,0
0,464	0,009	40,8	1,1	88,0	2,3
0,513	0,009	43,5	0,5	84,9	0,9
0,527	0,010	41,8	0,5	79,2	1,0
0,559	0,010	46,9	0,5	83,8	0,8
0,560	0,010	47,6	0,6	85,1	1,0
0,595	0,011	48,6	0,6	81,6	1,0
0,615	0,012	49,0	0,6	79,8	1,0
0,653	0,012	48,5	0,9	74,3	1,4
0,702	0,014	48,2	0,6	68,7	0,9
0,790	0,015	48,1	0,9	60,8	1,2
0,790	0,015	48,0	0,6	60,8	0,7
0,916	0,017	46,4	0,8	50,6	0,9
1,098	0,021	44,7	0,7	40,7	0,6
1,329	0,024	43,5	0,6	32,7	0,5

Tableau A-14. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,05 \text{ MPa}$					
0,133	0,002	12,1	0,4	91,0	2,9
0,179	0,002	15,2	1,2	85,3	6,7
0,221	0,003	19,9	0,2	89,9	0,7
0,223	0,003	20,3	0,9	91,1	4,0
0,223	0,003	19,9	0,2	89,4	1,0
0,267	0,003	23,9	0,5	89,5	1,7
0,316	0,004	27,8	0,3	87,7	1,0
0,354	0,004	30,6	0,7	86,6	1,9
0,358	0,004	30,4	0,6	85,0	1,6
0,407	0,005	34,7	0,4	85,2	1,0
0,441	0,006	37,6	0,8	85,3	1,7
0,441	0,006	37,1	0,3	84,2	0,7
0,528	0,007	41,6	1,3	78,7	2,5
0,537	0,007	42,0	0,6	78,2	1,0
0,537	0,007	43,4	5,4	80,9	10,0
0,539	0,007	43,4	0,5	80,6	1,0
0,592	0,007	45,9	0,4	77,6	0,7
0,621	0,008	47,5	0,4	76,5	0,7
0,668	0,008	47,9	1,4	71,6	2,1
0,708	0,009	48,9	0,4	69,1	0,5
0,805	0,010	48,5	0,4	60,3	0,5
0,887	0,011	46,9	1,3	52,9	1,5
1,060	0,013	47,0	1,0	44,4	1,0
1,238	0,016	46,6	0,8	37,6	0,6
1,443	0,018	45,9	0,6	31,8	0,4

Tableau A-14. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,08 \text{ MPa}$					
0,158	0,001	12,7	0,2	80,8	1,2
0,194	0,002	15,4	0,2	79,5	0,9
0,194	0,002	15,7	0,3	81,2	1,7
0,291	0,002	23,5	0,2	80,8	0,6
0,312	0,003	25,0	0,3	80,2	0,8
0,321	0,003	24,9	0,3	77,5	0,9
0,364	0,003	28,9	0,3	79,4	0,7
0,368	0,003	29,6	0,2	80,4	0,6
0,437	0,004	35,4	0,2	81,0	0,5
0,455	0,004	35,9	0,5	79,0	1,0
0,528	0,004	42,0	0,2	79,6	0,5
0,580	0,005	46,9	0,4	80,9	0,7
0,591	0,005	48,1	0,9	81,4	1,5
0,600	0,005	47,8	0,8	79,6	1,4
0,665	0,006	52,6	0,9	79,1	1,4
0,742	0,006	56,0	0,4	75,4	0,5
0,748	0,006	57,1	0,3	76,3	0,4
0,791	0,007	58,0	0,4	73,3	0,5
0,849	0,007	60,1	0,4	70,8	0,4
0,875	0,007	60,0	0,4	68,5	0,5
0,945	0,008	59,9	0,4	63,4	0,4
1,079	0,009	60,4	0,3	56,0	0,3
1,216	0,010	60,1	0,3	49,4	0,3
1,347	0,011	59,8	0,4	44,4	0,3
1,476	0,012	59,7	0,4	40,4	0,2
1,597	0,014	59,3	0,5	37,1	0,3

Tableau A-14. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,19 \text{ MPa}$					
0,372	0,002	22,6	2,3	60,8	6,2
0,438	0,002	25,6	2,2	58,5	4,9
0,506	0,003	30,4	1,0	60,1	2,0
0,612	0,003	38,0	0,8	62,2	1,4
0,614	0,003	38,6	0,3	62,8	0,4
0,688	0,004	42,1	0,6	61,2	0,9
0,791	0,004	48,0	1,1	60,7	1,4
0,844	0,005	50,4	0,8	59,7	0,9
0,877	0,005	51,0	3,5	58,2	4,0
0,888	0,005	53,3	0,3	60,1	0,3
0,942	0,005	52,2	0,4	55,4	0,4
0,984	0,006	54,8	0,3	55,7	0,3
0,992	0,005	55,9	0,8	56,3	0,9
1,036	0,006	56,2	0,6	54,2	0,6
1,052	0,006	57,8	3,1	54,9	2,9
1,060	0,006	57,9	0,3	54,6	0,3
1,154	0,007	56,1	0,9	48,6	0,8
1,256	0,007	58,3	0,7	46,5	0,5
1,326	0,007	58,1	0,5	43,8	0,3
1,470	0,008	58,2	0,4	39,6	0,3

Tableau A-15. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30
mass.% à $T = 372.9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,54$ MPa					
0,243	0,005	23,4	0,3	96,3	1,2
0,271	0,005	23,8	0,4	87,8	1,3
0,289	0,006	27,6	0,4	95,6	1,3
0,323	0,006	29,1	0,4	90,3	1,2
0,337	0,007	29,8	0,4	88,4	1,2
0,356	0,007	30,7	1,2	86,2	3,4
0,356	0,007	31,2	0,7	87,5	1,9
0,378	0,007	33,1	3,2	87,6	8,4
0,386	0,008	33,7	0,8	87,3	2,2
0,395	0,008	36,7	0,4	92,8	1,1
0,409	0,008	36,9	0,7	90,3	1,7
0,445	0,009	39,9	2,0	89,5	4,5
0,446	0,009	42,2	1,2	94,6	2,8
0,463	0,009	39,5	0,9	85,3	1,9
0,464	0,009	41,8	0,3	90,1	0,7
0,464	0,009	42,3	0,6	91,3	1,4
0,464	0,009	42,6	0,4	91,9	0,8
0,490	0,009	41,0	3,2	83,7	6,5
0,490	0,009	42,0	2,0	85,7	4,1
0,514	0,010	43,0	0,9	83,8	1,7
0,536	0,010	43,2	1,4	80,7	2,7
0,547	0,010	46,1	0,4	84,3	0,7
0,547	0,011	44,0	1,8	80,5	3,3
0,613	0,012	47,2	1,5	77,0	2,4
0,617	0,012	44,7	2,0	72,4	3,3
0,668	0,013	45,4	1,6	68,0	2,5
0,681	0,013	42,6	2,4	62,6	3,5
0,729	0,014	43,9	0,5	60,2	0,7
0,758	0,015	45,0	2,4	59,4	3,2
0,788	0,015	40,2	2,4	51,1	3,1
0,834	0,015	42,8	0,5	51,3	0,6
0,912	0,017	42,4	0,5	46,5	0,5
0,925	0,017	43,2	0,5	46,7	0,5
1,095	0,021	40,5	0,5	37,0	0,5
1,278	0,024	38,9	0,5	30,5	0,4
1,466	0,027	36,4	0,5	24,8	0,3

Tableau A-15. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,03 \text{ MPa}$					
0,089	0,001	7,7	0,2	86,5	2,3
0,178	0,002	15,2	0,2	85,6	1,0
0,256	0,003	22,3	2,2	87,2	8,7
0,341	0,004	29,1	0,3	85,3	0,9
0,444	0,006	39,1	0,3	88,1	0,7
0,475	0,006	40,9	0,4	86,1	0,9
0,533	0,007	44,8	0,6	84,1	1,0
0,561	0,007	45,6	1,1	81,3	2,0
0,607	0,008	46,2	2,5	76,1	4,1
0,694	0,009	46,5	0,9	67,0	1,3
0,774	0,010	46,0	0,4	59,5	0,5
0,861	0,011	45,8	0,4	53,2	0,5
0,934	0,012	45,4	0,4	48,6	0,4
1,027	0,013	44,3	1,1	43,2	1,1
1,144	0,014	44,9	0,4	39,2	0,4
1,186	0,015	43,7	1,7	36,9	1,4
1,344	0,018	40,6	2,5	30,2	1,8
1,346	0,017	43,9	0,5	32,6	0,3
1,509	0,018	44,2	0,5	29,3	0,3
1,636	0,020	43,3	0,5	26,5	0,3
1,786	0,022	42,7	1,1	23,9	0,6

Tableau A-15. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,07 \text{ MPa}$					
0,224	0,002	19,2	0,3	85,7	1,5
0,299	0,002	25,9	0,2	86,7	0,6
0,372	0,003	31,4	0,3	84,5	0,7
0,444	0,004	37,1	0,4	83,7	0,9
0,507	0,004	42,2	0,3	83,1	0,7
0,579	0,005	45,8	0,4	79,1	0,6
0,642	0,006	48,5	0,3	75,5	0,5
0,708	0,006	50,6	0,7	71,4	1,0
0,798	0,007	51,1	0,3	64,1	0,4
0,903	0,007	50,9	0,3	56,3	0,3
1,042	0,009	50,6	0,3	48,6	0,3
1,187	0,010	50,5	0,3	42,5	0,3
1,317	0,011	50,4	0,3	38,2	0,2
1,446	0,012	50,2	0,3	34,8	0,2

Tableau A-15. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{MEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de MEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,13 \text{ MPa}$					
0,194	0,001	13,3	0,3	68,3	1,5
0,248	0,001	16,8	0,9	67,6	3,6
0,287	0,002	19,6	0,4	68,4	1,5
0,307	0,002	20,7	2,0	67,6	6,5
0,356	0,002	24,1	0,1	67,6	0,3
0,356	0,002	24,4	0,4	68,5	1,0
0,387	0,002	27,0	0,4	69,7	1,1
0,405	0,002	28,3	1,7	69,9	4,3
0,409	0,002	27,8	0,3	67,8	0,6
0,479	0,003	32,4	0,4	67,6	0,8
0,490	0,003	32,9	0,7	67,1	1,4
0,593	0,003	41,3	3,2	69,6	5,4
0,612	0,003	42,1	1,2	68,7	2,0
0,612	0,003	42,6	0,5	69,6	0,8
0,612	0,003	43,1	0,2	70,4	0,3
0,614	0,003	42,7	0,7	69,6	1,1
0,625	0,004	44,8	2,8	71,7	4,5
0,685	0,004	46,8	0,4	68,3	0,5
0,735	0,004	50,9	0,4	69,3	0,5
0,777	0,004	48,2	0,7	62,1	0,8
0,805	0,005	50,0	2,0	62,1	2,5
0,857	0,005	52,7	0,3	61,5	0,3
0,950	0,005	52,8	0,4	55,6	0,4
1,071	0,006	52,9	0,2	49,4	0,2
1,197	0,007	52,7	0,2	44,0	0,2
1,315	0,007	52,6	0,4	40,0	0,3
1,452	0,008	52,5	0,3	36,2	0,2
1,471	0,008	52,2	0,2	35,5	0,2
1,761	0,010	52,1	0,2	29,6	0,1
2,086	0,012	52,0	0,2	24,9	0,1

3-4. Système {CO₂-H₂O-DEA}

Tableau A-16. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 15 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,162	0,003	12,0	0,4	73,9	2,6
0,238	0,004	17,7	0,1	74,4	0,5
0,324	0,006	24,0	0,7	74,1	2,2
0,404	0,007	29,3	0,3	72,4	0,6
0,486	0,009	35,0	0,9	71,9	1,8
0,577	0,010	39,7	0,3	68,8	0,6
0,649	0,012	44,1	0,6	68,1	0,9
0,729	0,013	47,4	0,5	65,0	0,7
0,811	0,015	51,0	0,8	62,9	1,0
0,891	0,016	54,0	0,6	60,6	0,7
0,956	0,018	54,8	0,8	57,3	0,8
1,112	0,020	55,0	0,6	49,5	0,6
1,156	0,021	54,1	0,6	46,8	0,5
1,301	0,023	53,2	1,0	40,8	0,8
1,463	0,026	53,4	0,7	36,5	0,5
1,625	0,029	53,1	0,7	32,7	0,4
1,820	0,032	52,9	0,7	29,1	0,4
2,020	0,035	53,3	0,7	26,4	0,4

Tableau A-16. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,04 \text{ MPa}$					
0,153	0,00	11,33	0,15	73,8	0,96
0,237	0,003	17,2	0,2	72,3	0,7
0,320	0,004	22,8	0,2	71,4	0,7
0,380	0,005	26,9	0,4	70,7	1,0
0,443	0,005	30,6	0,6	69,1	1,3
0,506	0,006	34,5	0,7	68,1	1,4
0,569	0,007	38,4	0,3	67,4	0,6
0,634	0,008	41,0	0,4	64,6	0,6
0,712	0,009	45,1	0,4	63,4	0,6
0,785	0,009	48,0	0,4	61,2	0,6
0,863	0,010	50,4	0,5	58,4	0,5
0,951	0,011	53,4	0,5	56,2	0,5
1,011	0,012	55,4	0,6	54,8	0,6
1,079	0,013	56,4	0,6	52,3	0,5
1,144	0,014	57,8	0,6	50,5	0,5
1,257	0,015	57,1	0,7	45,4	0,6
1,334	0,016	57,6	0,8	43,2	0,6
1,411	0,017	57,3	0,6	40,6	0,4
1,571	0,019	57,3	0,7	36,5	0,4
1,571	0,019	57,2	0,7	36,4	0,4
1,740	0,021	57,3	0,6	32,9	0,3

Tableau A-16. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 2,07 \text{ MPa}$					
0,176	0,001	11,0	1,0	62,6	5,9
0,200	0,001	12,4	1,3	62,0	6,6
0,204	0,001	13,1	2,4	64,0	11,6
0,244	0,002	15,4	2,8	63,2	11,6
0,309	0,002	19,4	0,4	62,8	1,2
0,323	0,002	20,3	3,5	62,9	11,0
0,409	0,003	26,3	0,3	64,1	0,6
0,460	0,003	28,8	11,3	62,7	24,5
0,492	0,004	31,7	0,5	64,4	1,1
0,534	0,004	33,1	5,7	62,1	10,7
0,632	0,004	38,0	3,6	60,1	5,7
0,658	0,005	37,8	7,1	57,5	10,8
0,745	0,005	44,3	7,1	59,4	9,5
0,866	0,006	48,9	0,6	56,5	0,7
0,968	0,007	53,1	4,3	54,8	4,5
1,027	0,007	54,3	0,5	52,8	0,5
1,126	0,008	55,9	5,7	49,6	5,1
1,126	0,008	54,5	5,0	48,4	4,4
1,187	0,008	57,3	1,0	48,2	0,9
1,240	0,009	59,7	1,3	48,1	1,0
1,278	0,009	60,0	1,3	46,9	1,0
1,315	0,009	58,1	2,9	44,2	2,2
1,349	0,010	59,5	2,9	44,1	2,2
1,350	0,009	58,3	0,6	43,2	0,4
1,511	0,010	58,2	0,8	38,5	0,5
1,664	0,011	58,3	0,5	35,0	0,3
1,813	0,013	57,9	0,6	32,0	0,3
1,820	0,013	61,2	0,9	33,6	0,5
1,960	0,014	58,1	1,0	29,6	0,5
2,494	0,018	60,6	0,5	24,3	0,2
3,219	0,023	60,4	0,5	18,8	0,1

Tableau A-17. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 30 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,54$ MPa					
0,077	0,001	6,0	0,1	77,0	0,8
0,116	0,002	9,0	0,1	77,3	1,0
0,152	0,003	11,9	0,2	78,1	1,4
0,191	0,004	14,7	0,2	77,2	0,8
0,229	0,004	17,8	0,2	77,8	1,0
0,321	0,006	25,0	0,2	77,9	0,6
0,361	0,007	27,8	0,2	77,1	0,7
0,401	0,007	30,8	0,3	76,8	0,7
0,433	0,008	33,1	0,3	76,4	0,8
0,473	0,009	35,3	0,4	74,7	0,7
0,536	0,010	40,7	0,5	75,9	1,0
0,591	0,010	42,3	0,7	71,5	1,2
0,650	0,012	44,6	0,9	68,6	1,4
0,727	0,013	49,2	0,5	67,6	0,6
0,800	0,015	51,3	0,7	64,1	0,9
0,905	0,016	52,9	0,5	58,5	0,6
0,957	0,018	52,2	0,6	54,6	0,6
1,076	0,019	52,3	0,7	48,6	0,6
1,115	0,020	52,8	0,6	47,3	0,5
1,324	0,023	52,8	0,6	39,9	0,5
1,514	0,026	53,4	0,6	35,3	0,4

Tableau A-17. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,03 \text{ MPa}$					
0,114	0,001	8,9	0,4	78,2	3,7
0,152	0,002	12,0	0,2	79,1	1,2
0,230	0,003	17,9	0,2	77,8	1,0
0,309	0,004	22,8	0,4	73,8	1,4
0,395	0,005	28,6	0,3	72,6	0,7
0,476	0,006	33,9	0,3	71,2	0,6
0,551	0,007	38,2	0,4	69,3	0,7
0,627	0,008	42,3	0,4	67,5	0,6
0,654	0,008	43,5	0,4	66,5	0,6
0,655	0,008	43,8	0,3	66,9	0,5
0,727	0,009	46,4	0,6	63,8	0,8
0,783	0,009	49,8	0,6	63,6	0,9
0,790	0,009	49,4	1,5	62,5	1,9
0,848	0,010	51,5	0,6	60,8	0,7
0,914	0,011	54,4	0,6	59,5	0,7
0,983	0,012	55,4	0,5	56,4	0,5
1,067	0,013	56,2	0,6	52,7	0,6
1,070	0,013	54,8	0,6	51,2	0,6
1,221	0,015	55,3	0,6	45,3	0,5
1,360	0,017	55,3	0,6	40,6	0,4
1,508	0,019	55,5	0,7	36,8	0,5

Tableau A-17. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,97 \text{ MPa}$					
0,197	0,003	14,7	0,2	74,5	1,2
0,224	0,003	16,2	0,9	72,2	4,0
0,308	0,004	22,1	1,1	71,9	3,6
0,308	0,004	21,6	1,3	70,3	4,1
0,370	0,005	26,5	0,4	71,7	1,0
0,453	0,006	31,4	2,1	69,4	4,7
0,455	0,006	33,2	0,3	72,9	0,6
0,515	0,007	36,5	1,1	70,8	2,2
0,586	0,008	39,7	1,0	67,7	1,6
0,638	0,008	43,3	0,6	67,9	0,9
0,684	0,009	44,5	1,1	65,0	1,7
0,734	0,009	46,4	0,4	63,3	0,6
0,785	0,010	47,3	0,5	60,3	0,6
0,836	0,010	50,5	0,5	60,5	0,6
0,879	0,011	51,1	2,1	58,2	2,4
0,881	0,011	53,0	0,5	60,1	0,6
0,916	0,011	53,5	1,4	58,4	1,5
0,955	0,012	54,4	0,5	57,0	0,5
0,962	0,012	55,8	0,5	58,0	0,5
1,041	0,013	55,8	0,7	53,6	0,7
1,118	0,014	54,9	2,8	49,1	2,5
1,224	0,015	55,1	0,6	45,1	0,5
1,226	0,016	56,8	1,0	46,3	0,8
1,312	0,017	55,3	0,7	42,1	0,5
1,512	0,019	54,9	0,5	36,3	0,4
1,636	0,021	54,9	0,6	33,5	0,3
1,792	0,023	54,7	0,6	30,5	0,3

Tableau A-18. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 15
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,106	0,002	11,6	0,2	108,7	1,5
0,145	0,003	14,3	0,3	99,2	2,4
0,192	0,004	17,3	0,2	90,0	1,2
0,234	0,004	16,7	0,2	71,1	0,9
0,239	0,004	20,5	0,2	85,8	0,9
0,263	0,005	22,0	0,5	83,4	1,9
0,290	0,006	23,4	0,3	80,8	0,9
0,312	0,006	22,8	0,4	72,9	1,2
0,398	0,007	28,1	0,3	70,7	0,7
0,477	0,009	32,7	0,5	68,4	1,0
0,568	0,010	38,0	1,1	66,9	2,0
0,599	0,011	39,0	0,4	65,1	0,6
0,647	0,012	39,0	0,4	60,3	0,6
0,728	0,013	38,2	0,4	52,5	0,6
0,809	0,015	37,1	0,5	45,9	0,6
0,889	0,016	36,5	0,8	41,0	0,9
0,954	0,018	35,5	0,5	37,2	0,5
1,272	0,023	32,3	0,5	25,4	0,4
1,561	0,029	29,1	0,4	18,6	0,3
1,876	0,035	25,2	0,4	13,4	0,2

Tableau A-18. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,04 \text{ MPa}$					
0,148	0,002	10,7	0,3	72,2	2,3
0,224	0,003	15,3	0,5	68,0	2,1
0,299	0,004	20,4	0,7	68,0	2,3
0,375	0,005	26,2	0,8	69,9	2,2
0,455	0,006	30,9	1,2	67,9	2,6
0,522	0,007	36,1	0,4	69,1	0,8
0,597	0,008	39,9	0,4	66,9	0,6
0,671	0,008	45,6	0,7	67,9	1,0
0,745	0,009	45,6	1,0	61,2	1,3
0,818	0,010	45,7	0,4	55,8	0,5
0,884	0,011	45,2	0,4	51,1	0,5
1,021	0,013	44,0	0,5	43,1	0,5
1,179	0,015	43,3	1,0	36,7	0,9
1,434	0,017	43,2	0,5	30,2	0,4
1,499	0,019	42,8	1,5	28,5	1,0
1,766	0,021	41,7	0,4	23,6	0,2
1,863	0,022	41,1	0,4	22,0	0,2
1,901	0,023	41,7	1,4	22,0	0,7

Tableau A-18. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,08 \text{ MPa}$					
0,407	0,002	22,8	0,4	56,0	0,9
0,408	0,002	24,1	0,5	59,2	1,3
0,408	0,002	23,5	1,1	57,6	2,7
0,503	0,003	28,0	0,4	55,7	0,8
0,506	0,003	27,3	0,8	54,0	1,6
0,593	0,003	33,0	1,0	55,6	1,7
0,593	0,003	33,6	0,4	56,6	0,7
0,651	0,004	35,6	0,3	54,7	0,4
0,750	0,004	40,8	0,8	54,4	1,0
0,762	0,004	44,2	0,4	58,0	0,5
0,794	0,004	43,1	0,4	54,2	0,6
0,836	0,005	44,6	0,5	53,3	0,6
0,840	0,005	45,2	0,2	53,8	0,2
0,853	0,005	46,7	0,6	54,8	0,7
0,903	0,005	47,0	0,2	52,1	0,2
0,927	0,005	48,2	0,4	52,0	0,5
0,938	0,005	48,9	0,3	52,1	0,3
0,946	0,005	51,3	0,3	54,3	0,4
0,947	0,005	49,8	0,9	52,6	1,0
0,987	0,005	52,2	0,4	52,9	0,4
1,000	0,006	50,3	0,2	50,3	0,2
1,005	0,006	49,2	0,5	49,0	0,5
1,023	0,006	53,0	0,5	51,8	0,5
1,068	0,006	53,5	0,5	50,1	0,5
1,107	0,006	53,6	0,4	48,4	0,4
1,190	0,007	53,8	0,3	45,2	0,3
1,240	0,007	54,3	0,4	43,8	0,4
1,372	0,008	53,6	0,4	39,0	0,3
1,552	0,009	53,4	0,4	34,4	0,3
1,735	0,010	53,3	0,4	30,7	0,2
1,897	0,011	53,5	0,6	28,2	0,3
2,029	0,011	52,8	0,4	26,0	0,2
2,324	0,013	52,0	0,5	22,4	0,2

Tableau A-19. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 30
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,147	0,003	11,6	0,2	79,1	1,4
0,180	0,004	14,3	0,2	79,3	1,2
0,233	0,004	17,8	0,2	76,2	0,7
0,242	0,005	18,8	0,1	77,7	0,6
0,311	0,006	23,0	0,3	74,0	0,8
0,337	0,006	26,6	0,4	78,7	1,3
0,382	0,007	30,2	0,4	79,0	1,1
0,390	0,007	29,1	0,3	74,8	0,7
0,441	0,009	34,0	0,3	77,1	0,8
0,445	0,008	32,9	0,3	73,8	0,6
0,469	0,009	35,0	1,4	74,5	2,9
0,515	0,010	35,4	0,3	68,7	0,6
0,603	0,011	35,1	0,6	58,2	0,9
0,662	0,013	33,6	0,3	50,8	0,5
0,713	0,013	33,6	2,7	47,2	3,8
0,752	0,014	33,9	0,4	45,1	0,5
0,888	0,016	33,4	0,4	37,6	0,5
0,900	0,017	31,3	0,8	34,8	0,9
1,050	0,019	32,0	0,3	30,4	0,3
1,110	0,020	31,0	0,4	27,9	0,3
1,213	0,022	30,7	0,4	25,3	0,3
1,223	0,023	29,0	0,4	23,7	0,4
1,460	0,026	28,8	0,4	19,7	0,2

Tableau A-19. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,02 \text{ MPa}$					
0,140		0,002	10,4	0,3	74,5
0,208		0,003	15,8	0,2	76,1
0,277		0,004	21,3	0,2	76,8
0,351		0,005	26,8	0,4	76,4
0,439		0,006	31,7	0,3	72,2
0,512		0,006	36,0	0,3	70,3
0,585		0,007	39,8	0,3	68,0
0,658		0,008	40,5	0,4	61,6
0,726		0,009	40,2	0,3	55,4
0,833		0,011	40,4	0,5	48,5
1,040		0,013	40,8	0,5	39,2
1,142		0,015	40,4	0,4	35,3
1,338		0,017	39,7	0,4	29,6
1,472		0,019	39,2	0,5	26,6

Tableau A-19. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{DEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de DEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,09 \text{ MPa}$					
0,251	0,002	17,8	0,1	71,2	0,5
0,301	0,003	21,4	0,2	71,0	0,6
0,348	0,003	24,7	0,7	70,9	2,0
0,400	0,003	27,9	0,2	69,8	0,4
0,447	0,004	30,9	0,3	69,1	0,7
0,519	0,004	35,7	0,3	68,8	0,6
0,519	0,004	35,8	0,2	69,1	0,4
0,618	0,005	40,8	0,3	66,1	0,4
0,719	0,006	45,0	0,3	62,7	0,4
0,720	0,006	44,3	0,3	61,6	0,5
0,753	0,006	47,1	0,3	62,6	0,4
0,775	0,006	46,6	1,0	60,2	1,3
0,812	0,007	48,2	0,3	59,4	0,4
0,899	0,008	48,4	0,3	53,8	0,4
0,987	0,008	47,9	0,3	48,5	0,3
1,101	0,009	47,9	0,3	43,5	0,3
1,274	0,010	47,7	0,3	37,5	0,2
1,404	0,012	47,6	0,3	33,9	0,2
1,514	0,013	47,4	0,3	31,3	0,2
1,743	0,015	47,1	0,3	27,0	0,2
1,983	0,017	46,6	0,3	23,5	0,2

3-5. Système {CO₂-H₂O-TEA}

Tableau A-20. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 15 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,54$ MPa					
0,286	0,005	14,2	0,1	49,8	0,3
0,334	0,006	16,1	0,3	48,1	1,0
0,343	0,006	16,1	0,3	46,9	0,9
0,389	0,007	18,7	0,5	48,1	1,3
0,445	0,008	21,7	0,2	48,7	0,5
0,491	0,009	23,3	0,5	47,4	1,1
0,546	0,010	25,4	0,5	46,5	0,8
0,601	0,011	27,7	0,4	46,1	0,7
0,667	0,012	29,9	0,4	44,8	0,5
0,710	0,013	32,5	0,4	45,8	0,6
0,764	0,014	35,1	0,6	46,0	0,8
0,850	0,016	37,5	0,5	44,1	0,6
0,963	0,018	39,7	0,5	41,2	0,6
1,019	0,019	39,9	0,5	39,1	0,5
1,076	0,020	40,1	0,6	37,3	0,5
1,133	0,021	39,2	0,5	34,6	0,4
1,268	0,023	39,2	0,6	30,9	0,4
1,268	0,023	39,4	0,5	31,1	0,4
1,384	0,025	40,2	0,9	29,0	0,7
1,586	0,029	39,2	0,5	24,7	0,3
1,845	0,033	39,5	0,5	21,4	0,3

Tableau A-20. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,06 \text{ MPa}$					
0,182	0,002	8,49	0,12	46,61	0,68
0,228	0,003	10,56	0,20	46,40	0,89
0,304	0,004	14,21	0,27	46,81	0,89
0,364	0,004	16,58	0,48	45,52	1,32
0,451	0,005	21,02	0,32	46,58	0,71
0,511	0,006	24,16	0,61	47,31	1,19
0,602	0,007	28,67	0,52	47,66	0,87
0,694	0,009	32,50	0,82	46,83	1,17
0,780	0,010	36,13	0,47	46,29	0,60
0,876	0,011	40,35	0,57	46,07	0,65
0,974	0,012	44,08	0,67	45,28	0,69
1,062	0,013	47,32	0,53	44,55	0,50
1,067	0,012	47,61	0,46	44,64	0,43
1,154	0,014	46,24	0,69	40,08	0,60
1,242	0,015	46,92	0,61	37,80	0,49
1,343	0,016	46,83	0,62	34,87	0,46
1,454	0,017	47,12	0,62	32,42	0,43
1,580	0,019	47,12	0,55	29,82	0,35
1,709	0,020	47,32	0,56	27,68	0,33

Tableau A-20. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,31 \text{ MPa}$					
0,490	0,003	22,8	0,2	46,5	0,4
0,567	0,003	24,6	0,4	43,4	0,8
0,648	0,003	29,6	0,4	45,7	0,6
0,783	0,004	34,3	0,3	43,8	0,4
0,826	0,004	37,4	0,2	45,2	0,3
0,977	0,005	44,6	1,2	45,6	1,3
1,012	0,005	42,8	1,3	42,3	1,3
1,046	0,006	45,9	1,0	43,8	1,0
1,072	0,006	47,3	0,3	44,1	0,3
1,113	0,006	47,9	0,7	43,1	0,7
1,121	0,006	49,6	0,5	44,2	0,4
1,147	0,006	47,9	0,8	41,8	0,7
1,159	0,006	51,2	1,4	44,2	1,2
1,186	0,006	50,0	0,8	42,1	0,7
1,272	0,007	51,2	1,2	40,3	0,9
1,336	0,007	55,1	0,4	41,3	0,3
1,399	0,007	55,0	0,9	38,6	0,6
1,558	0,008	55,9	0,4	35,9	0,3
1,766	0,009	55,8	0,4	31,6	0,3
2,026	0,011	55,7	0,4	27,5	0,2
2,197	0,012	56,0	0,5	25,5	0,2
2,373	0,012	55,4	0,8	23,3	0,3

Tableau A-21. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 30 mass.% à $T = 322,5$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,52$ MPa					
0,328	0,006	16,7	0,1	50,8	0,4
0,437	0,008	22,1	0,2	50,5	0,5
0,492	0,009	25,4	0,2	51,6	0,5
0,546	0,010	28,0	0,2	51,3	0,4
0,601	0,011	29,6	0,3	49,2	0,5
0,655	0,012	28,7	0,3	43,8	0,5
0,710	0,013	29,8	0,3	41,9	0,4
0,765	0,014	28,6	0,3	37,4	0,4
0,819	0,015	28,6	0,3	34,9	0,4
0,874	0,016	29,8	0,3	34,1	0,4
0,983	0,018	29,5	0,3	30,0	0,3
1,092	0,020	29,8	0,4	27,3	0,4

Tableau A-21. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,03 \text{ MPa}$					
0,201	2,62E-03	10,4	2,03	51,5	0,80
0,242	3,15E-03	11,9	0,20	49,2	0,84
0,260	3,17E-03	13,2	0,21	50,6	0,79
0,322	4,19E-03	15,8	0,4	49,0	1,2
0,421	5,27E-03	21,9	0,32	51,9	0,76
0,526	6,59E-03	26,1	0,42	49,6	0,81
0,564	7,34E-03	27,7	0,43	49,2	0,77
0,625	7,89E-03	30,8	0,36	49,3	0,58
0,645	8,39E-03	31,7	0,41	49,2	0,64
0,729	9,21E-03	35,5	0,36	48,6	0,49
0,767	9,96E-03	36,7	0,87	47,8	1,14
0,833	1,05E-02	39,7	0,43	47,7	0,51
0,946	1,19E-02	41,6	0,44	43,9	0,47
1,052	1,36E-02	42,2	0,59	40,1	0,56
1,244	1,35E-02	42,3	0,67	34,0	0,54
1,401	1,49E-02	42,2	0,44	30,1	0,31
1,503	1,85E-02	42,2	0,54	28,1	0,36
1,615	1,64E-02	42,9	0,44	26,6	0,27
1,902	1,81E-02	42,3	0,40	22,3	0,21

Tableau A-21. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 5,36 \text{ MPa}$					
0,499	0,003	24,6	0,3	49,3	0,7
0,539	0,003	27,2	0,5	50,4	1,0
0,592	0,003	29,9	0,6	50,6	1,0
0,652	0,003	32,8	0,3	50,3	0,4
0,673	0,004	33,7	0,3	50,1	0,4
0,802	0,004	39,4	2,5	49,1	3,1
0,841	0,004	41,1	0,6	48,9	0,7
0,863	0,005	43,3	0,3	50,1	0,3
0,891	0,005	43,1	0,6	48,3	0,7
0,914	0,005	45,1	4,1	49,3	4,5
0,925	0,005	44,5	0,9	48,1	1,0
0,941	0,005	46,2	0,4	49,1	0,4
0,960	0,005	44,5	0,6	46,4	0,6
0,972	0,005	47,4	1,1	48,8	1,2
1,020	0,005	47,3	0,4	46,3	0,4
1,031	0,005	47,2	0,3	45,8	0,3
1,077	0,006	49,6	0,7	46,1	0,7
1,100	0,006	49,4	0,4	44,9	0,3
1,176	0,006	50,6	0,2	43,0	0,2
1,266	0,007	51,7	0,2	40,9	0,2
1,296	0,007	51,0	0,3	39,4	0,2
1,379	0,007	51,6	0,2	37,4	0,2
1,509	0,008	51,5	0,5	34,1	0,3
1,627	0,009	50,5	0,3	31,1	0,2
1,644	0,009	51,4	0,4	31,2	0,2

Tableau A-22. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 15
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,55$ MPa					
0,054	0,001	1,8	0,1	50,2	1,8
0,106	0,002	4,8	0,8	50,2	7,3
0,106	0,002	5,5	0,1	51,5	1,4
0,114	0,002	5,7	0,2	50,3	1,7
0,153	0,003	7,7	0,1	50,4	0,5
0,170	0,003	8,6	0,4	50,3	2,3
0,176	0,003	8,8	0,2	49,9	1,1
0,204	0,004	10,3	0,3	50,7	1,5
0,209	0,004	10,4	0,1	49,7	0,5
0,223	0,004	10,8	0,2	48,3	0,7
0,250	0,005	12,8	0,2	51,3	0,7
0,259	0,005	12,8	0,3	49,3	1,0
0,264	0,005	13,1	0,2	49,6	0,9
0,284	0,005	14,3	0,1	50,2	0,5
0,309	0,006	13,9	0,2	44,9	0,5
0,312	0,006	14,6	0,1	46,9	0,5
0,341	0,006	14,0	0,2	41,0	0,6
0,369	0,007	13,5	0,2	36,7	0,5
0,386	0,007	13,8	0,6	35,6	1,5
0,422	0,008	13,5	0,5	32,1	1,2
0,454	0,008	13,2	0,1	29,0	0,3
0,559	0,010	12,5	0,2	22,4	0,4
0,671	0,012	11,1	0,1	16,5	0,2
0,783	0,014	10,0	0,2	12,8	0,2
0,879	0,017	9,2	0,2	10,4	0,2

Tableau A-22. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,07 \text{ MPa}$					
0,057	0,001	2,8	0,0	48,8	0,9
0,112	0,001	5,5	0,1	48,7	0,9
0,169	0,002	8,6	0,1	51,3	0,6
0,169	0,002	8,6	0,1	50,8	0,9
0,171	0,002	8,5	0,3	49,9	1,5
0,213	0,003	10,5	0,3	49,1	1,4
0,223	0,003	10,9	0,1	48,9	0,3
0,225	0,003	11,5	5,1	51,0	22,6
0,225	0,003	11,1	0,2	49,5	1,1
0,241	0,003	11,9	1,6	49,3	6,8
0,241	0,003	12,2	0,4	50,6	1,6
0,281	0,003	14,2	0,2	50,4	0,7
0,281	0,003	14,5	0,4	51,5	1,4
0,300	0,004	14,3	0,3	47,6	0,9
0,320	0,004	15,9	0,6	49,8	1,8
0,335	0,004	16,5	0,7	49,3	2,0
0,365	0,005	17,7	0,3	48,5	0,9
0,426	0,005	20,9	0,3	49,0	0,8
0,436	0,005	20,8	0,3	47,8	0,7
0,446	0,005	20,5	0,3	46,1	0,6
0,446	0,005	21,7	0,3	48,6	0,6
0,490	0,006	23,9	0,6	48,8	1,2
0,528	0,007	24,0	0,3	45,3	0,5
0,538	0,007	23,5	0,4	43,7	0,8
0,542	0,007	23,4	0,2	43,1	0,3
0,549	0,007	24,3	0,3	44,3	0,6
0,634	0,008	23,8	0,3	37,5	0,5
0,741	0,009	23,3	0,5	31,5	0,6
0,845	0,011	23,5	0,3	27,8	0,4
1,056	0,013	22,2	0,4	21,0	0,4
1,254	0,016	21,4	0,8	17,1	0,6
2,477	0,030	16,6	0,3	6,7	0,1

Tableau A-22. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,20 \text{ MPa}$					
0,251	0,002	11,8	0,4	47,2	1,5
0,312	0,002	14,8	0,6	47,4	1,8
0,370	0,003	17,7	0,1	47,9	0,3
0,370	0,003	17,6	0,4	47,5	1,1
0,465	0,004	21,8	0,2	46,9	0,3
0,544	0,004	26,5	0,4	48,6	0,8
0,608	0,005	28,0	0,2	46,0	0,4
0,664	0,005	30,9	0,3	46,5	0,4
0,667	0,005	31,4	0,4	47,1	0,6
0,704	0,006	33,4	0,1	47,4	0,2
0,751	0,006	35,9	0,4	47,9	0,5
0,755	0,006	35,6	1,5	47,1	2,0
0,755	0,006	36,0	0,2	47,7	0,3
0,781	0,006	37,4	1,3	47,9	1,6
0,799	0,007	45,9	0,4	47,3	0,5
0,834	0,007	38,7	0,3	46,3	0,3
0,885	0,007	42,9	0,3	48,5	0,3
0,932	0,007	43,2	1,4	46,4	1,5
0,959	0,008	44,9	0,2	46,9	0,3
1,025	0,008	46,5	0,5	45,3	0,5
1,048	0,008	48,1	0,3	45,9	0,3
1,091	0,009	47,6	0,3	43,6	0,2
1,103	0,009	47,5	0,4	43,1	0,4
1,143	0,010	47,8	0,3	41,8	0,2
1,170	0,010	47,0	0,3	40,2	0,2
1,367	0,011	47,2	0,3	34,5	0,2
1,436	0,012	46,5	0,3	32,4	0,2
1,479	0,012	46,8	0,3	31,7	0,2
1,662	0,013	46,6	0,3	28,1	0,2
1,783	0,015	46,3	0,3	25,9	0,1
1,884	0,016	46,0	0,3	24,4	0,1
2,248	0,018	45,3	0,3	20,1	0,1
2,960	0,024	44,6	0,3	15,1	0,1
3,632	0,030	43,3	0,3	11,9	0,1

Tableau A-23. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 30
mass.% à $T = 372,9$ K

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 0,54$ MPa					
0,083	0,002	4,4	0,1	52,7	0,6
0,090	0,002	5,0	0,1	56,0	0,6
0,091	0,002	4,7	0,4	51,5	4,1
0,104	0,002	5,6	0,1	54,0	0,5
0,112	0,002	6,3	0,0	56,0	0,3
0,112	0,002	6,3	0,1	55,9	1,3
0,112	0,002	5,9	0,1	52,7	1,3
0,117	0,002	6,1	0,1	52,3	1,2
0,125	0,002	7,0	0,1	55,7	0,5
0,133	0,003	7,2	0,0	53,8	0,3
0,133	0,003	7,2	0,0	53,8	0,3
0,134	0,002	7,0	0,1	51,9	0,6
0,140	0,003	7,5	0,5	53,4	3,7
0,154	0,003	8,4	0,2	54,7	1,3
0,156	0,003	8,5	0,2	54,1	1,2
0,160	0,003	8,4	0,1	52,2	0,4
0,171	0,003	8,6	0,2	50,2	1,1
0,171	0,003	8,7	0,1	50,8	0,4
0,176	0,003	9,4	0,3	53,5	1,6
0,179	0,003	9,7	0,1	54,4	0,6
0,183	0,003	9,5	0,2	51,9	1,1
0,196	0,004	10,1	0,2	51,6	0,8
0,198	0,004	10,4	0,1	52,4	0,6
0,206	0,004	10,7	0,1	51,9	0,5
0,210	0,004	11,4	0,1	54,5	0,5
0,214	0,004	9,4	0,1	44,0	0,4
0,224	0,004	11,4	0,1	51,0	0,4
0,224	0,004	11,3	0,1	50,4	0,3
0,229	0,004	11,1	0,2	48,6	1,1
0,229	0,004	11,3	0,1	49,4	0,5
0,236	0,004	11,1	0,3	47,1	1,2
0,253	0,005	11,0	0,2	43,6	0,6
0,266	0,005	10,6	0,1	39,9	0,3

0,280	0,005	10,9	0,1	38,8	0,4
0,308	0,006	10,7	0,1	34,7	0,4
0,343	0,006	10,4	0,2	30,3	0,6
0,392	0,007	9,8	0,1	25,1	0,3
0,449	0,008	9,4	0,1	20,9	0,3
0,506	0,009	8,8	0,1	17,4	0,2
0,574	0,010	8,3	0,3	14,4	0,5
0,608	0,011	7,6	0,1	12,6	0,2

Tableau A-23. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 1,06 \text{ MPa}$					
0,102	0,001	5,4	0,2	53,4	1,5
0,152	0,002	8,0	0,1	52,5	1,0
0,205	0,003	11,0	0,9	53,4	4,2
0,250	0,003	12,7	0,1	50,7	0,6
0,300	0,004	15,2	0,2	50,8	0,6
0,319	0,004	15,3	0,3	47,9	0,9
0,360	0,005	15,3	0,2	42,6	0,6
0,420	0,005	15,3	0,3	36,5	0,7
0,525	0,007	15,0	0,2	28,5	0,3
0,630	0,008	14,7	0,3	23,3	0,5
0,720	0,009	13,8	0,2	19,2	0,3
0,814	0,010	13,4	0,2	16,4	0,2
0,916	0,012	13,0	0,2	14,2	0,2
1,009	0,013	12,6	0,4	12,5	0,4
2,095	0,026	9,3	0,3	4,4	0,1
3,074	0,037	5,8	0,4	1,9	0,1
3,941	0,048	2,4	0,4	0,6	0,1
4,960	0,058	-1,3	0,4	-0,3	0,1
6,023	0,069	-4,3	0,6	-0,7	0,1
6,814	0,080	-8,0	0,8	-1,2	0,1
7,647	0,090	-11,6	0,8	-1,5	0,1
8,425	0,101	-14,5	0,9	-1,7	0,1
11,504	0,133	-24,2	1,0	-2,1	0,1
13,671	0,160	-33,4	0,4	-2,4	0,0
17,375	0,212	-49,1	1,1	-2,8	0,1
22,757	0,266	-68,1	0,9	-3,0	0,0

Tableau A-23. (suite)

α	$\delta\alpha$	$-H_s$	$-\delta H_s$	$-H_s$	$-\delta H_s$
/ (mol _{CO2} / mol _{TEA})		/ (kJ·mol ⁻¹ de TEA)		/ (kJ·mol ⁻¹ de CO ₂)	
$p = 3,11 \text{ MPa}$					
0,210	0,002	10,5	0,1	49,9	0,7
0,210	0,002	10,7	0,3	50,7	1,4
0,281	0,002	14,7	0,1	52,1	0,5
0,349	0,003	18,0	0,1	51,7	0,4
0,449	0,004	23,0	0,5	51,3	1,0
0,516	0,004	26,5	0,4	51,4	0,8
0,579	0,005	29,4	0,5	50,7	0,8
0,644	0,005	32,1	0,2	49,9	0,3
0,664	0,005	33,3	0,8	50,2	1,2
0,680	0,006	33,8	0,8	49,7	1,1
0,707	0,006	34,1	0,2	48,2	0,2
0,745	0,006	34,9	0,3	46,8	0,4
0,771	0,006	35,5	0,2	46,0	0,3
0,803	0,007	35,3	0,3	44,0	0,3
0,872	0,007	35,1	0,2	40,3	0,3
1,036	0,009	34,8	0,2	33,6	0,2
1,233	0,010	34,3	0,3	27,8	0,2
1,376	0,012	34,1	0,4	24,8	0,3
1,605	0,013	33,8	0,2	21,1	0,1
1,809	0,015	33,7	0,3	18,6	0,1

4. Paramètres d'interactions utilisés dans le modèle de Pitzer

4-1. Système {CO₂-H₂O-MDEA}

Tableau A-24. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer, ajusté à partir de la corrélation de K_A donnée par Kuranov *et al.* [28].

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	313-413
Cation-anion	0,00716	0,26108	313-413
Ion-molécule	0,00716	0,00443	313-413
Molécule-molécule	-0,10123-3,1976/ T	0	313-413
CO ₂ -MDEA	-0,11068+48,5561/ T	0	313-413

Tableau A-25. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer, ajusté à partir de la corrélation de K_A donnée par Oscarson *et al.* [9].

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	313-413
Cation-anion	-0.00866	0.23870	313-413
Ion-molécule	0.01291	0.00607	313-413
Molécule-molécule	-0.10508-11.1795/ T	0	313-413
CO ₂ -MDEA	-0.06669+48.7303/ T	0	313-413

Tableau A-26. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer, ajusté à partir de la corrélation de K_A donnée par Kamps *et al.* [37].

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	313-413
Cation-anion	-0,00581	0,20815	313-413
Ion-molécule	0,01249	0,00351	313-413
Molécule-molécule	-0,11176-6,4935/ T	0	313-413
CO ₂ -MDEA	-0,25112+34,8795/ T	0	313-413

4-2. Système {CO₂-H₂O-AMP}

Tableau A-27. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Littel *et al.* [108] et K_D donnée par Xu *et al.* [99] pour AMP et K_A donnée par Oscarson *et al.* [9] pour MDEA).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	313-353
Cation-anion	-0,00274	-0,03307	313-353
Ion-molécule	0,00013	-0,00077	313-353
Molécule-molécule	-0,12015-22,8894/ T	0	313-353
CO ₂ -AMP	-0,11198+4,9159/ T		313-353
CO ₂ -MDEA	-0,35662+34,0831/ T	0	313-353

4-3. Système {CO₂-H₂O-MEA}

Tableau A-28. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A et K_D données par Bottinger *et al.* [97]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	313-413
Cation-anion	0,006714	0,02234	313-413
Ion-molécule	0,001714	0,005202	313-413
Molécule-molécule	-0,08388+25,87/ T	0	313-413
CO ₂ -MEA	-0,08392+ 25,83/ T	0	313-413

4-4. Système {CO₂-H₂O-DEA}

Tableau A-29. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Oscarson *et al.* [9] et K_D donnée par Oscarson *et al.* [9]).

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,134931	-0,02340	310-394
Ion-molécule	-0,002702	0,00016	310-394
Molécule-molécule	-0,169215-114,600/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-0,223714-53,556/ T	0	310-394

Tableau A-30. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Oscarson *et al.* [9] et K_D donnée par Bottinger *et al.* [97]).

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,051950	0,65378	310-394
Ion-molécule	0,001177	0,00606	310-394
Molécule-molécule	-0,084521+19,747/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-1,659424+869,020/ T	0	310-394

Tableau A-31. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Oscarson *et al.* [9] et K_D donnée par Aroua *et al.* [100]).

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,003811	0,02518	310-394
Ion-molécule	0,001553	0,00525	310-394
Molécule-molécule	-0,084793+1,394/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	1,463871+1732,199/ T	0	310-394

Tableau A-32. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Bottinger *et al.* [97] et K_D donnée par Oscarson *et al.* [9]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,063185	-0,00276	310-394
Ion-molécule	0,005749	0,00312	310-394
Molécule-molécule	-0,118523-167,361/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-0,073328-0,742/ T	0	310-394

Tableau A-33. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Bottinger *et al.* [97] et K_D donnée par Bottinger *et al.* [97]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,111481	1,79835	310-394
Ion-molécule	-0,003200	0,00544	310-394
Molécule-molécule	-0,081445+26,943/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-1,117949+521,391/ T	0	310-394

Tableau A-34. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Bottinger *et al.* [97] et K_D donnée par Aroua *et al.* [100]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,003433	0,71370	310-394
Ion-molécule	0,001681	0,00304	310-394
Molécule-molécule	-0,107918+11,496/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	1,743851+239,989/ T	0	310-394

Tableau A-35. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Benamor et Aroua [43] et K_D donnée par Oscarson *et al.* [9]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	-0,140353	-0,02252	310-394
Ion-molécule	-0,000273	0,00426	310-394
Molécule-molécule	-0,178003-102,218/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-0,213379-61,803/ T	0	310-394

Tableau A-36. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Benamor et Aroua [43] et K_D donnée par Bottinger *et al.* [97]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	0,006789	0,08675	310-394
Ion-molécule	0,001038	0,00589	310-394
Molécule-molécule	-0,096882+10,155/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	-1,998093+872,567/ T	0	310-394

Tableau A-37. Paramètres d'interactions binaires pour l'équation de Pitzer (K_A donnée par Benamor et Aroua [43] et K_D donnée par Aroua *et al.* [100]).

Type d'interaction	β_{ij}^0	β_{ij}^1	$\Delta T/K$
Ions de même charge	0	0	310-394
Cation-anion	0,005973	0,02284	310-394
Ion-molécule	-0,015888	0,00521	310-394
Molécule-molécule	-0,082955+26,589/ T	0	310-394
CO ₂ -DEA	0,377788+420,925/ T	0	310-394

Annexes B - Figures

1. Enthalpies de dissolution

Pour toutes les figures les enthalpies de dissolution données en kilojoules par mole d'amine sont représentées par des losanges (\diamond), celles données en kilojoules par mole de CO_2 par des carrés (\square).

1-1. Système $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-AMP}\}$

Figure B-1. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 15 mass.% à
 $T = 322,5 \text{ K}$

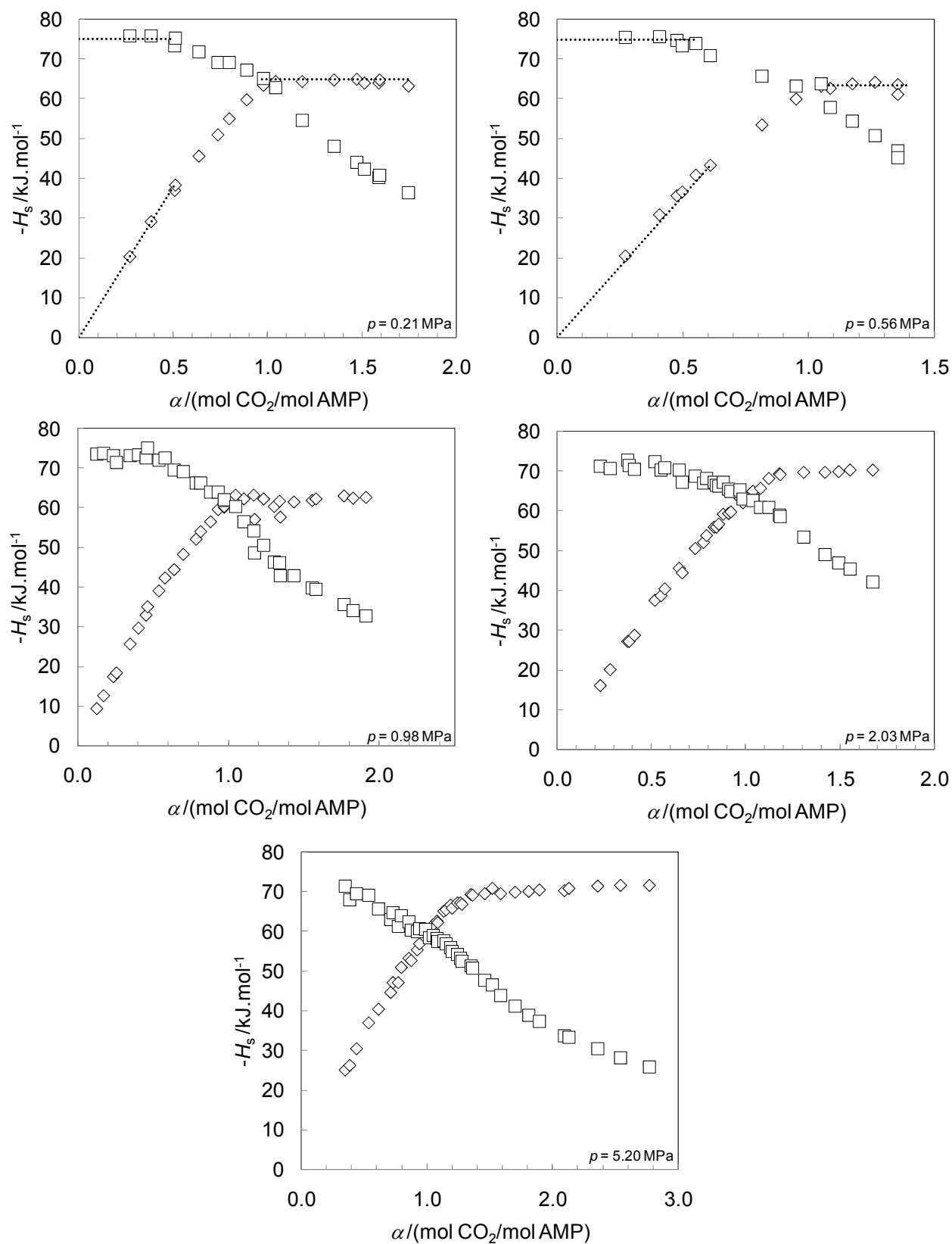


Figure B-2. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 30 mass.% à
 $T = 322,5 \text{ K}$

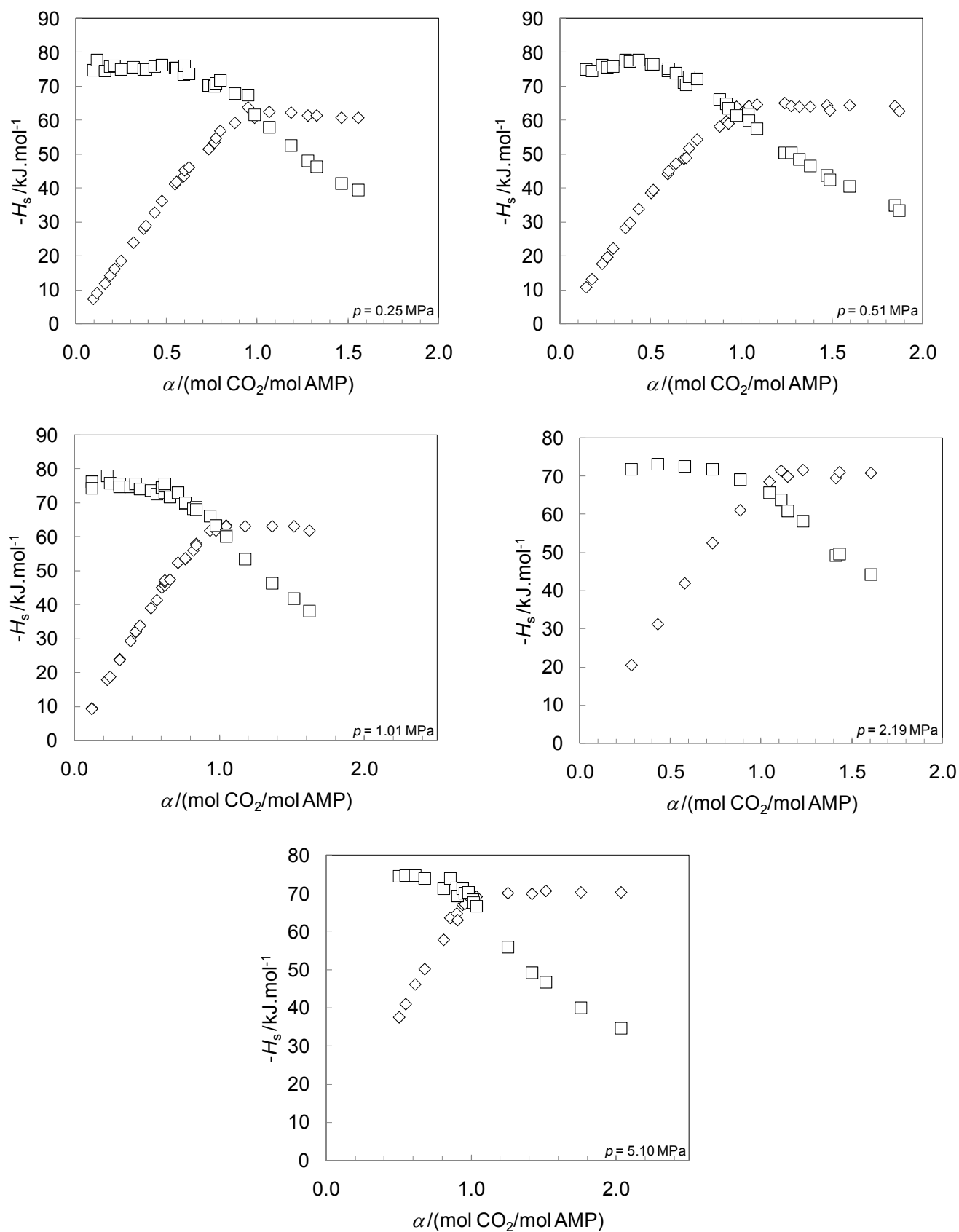


Figure B-3. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 15 mass.% à
 $T = 372,9 \text{ K}$

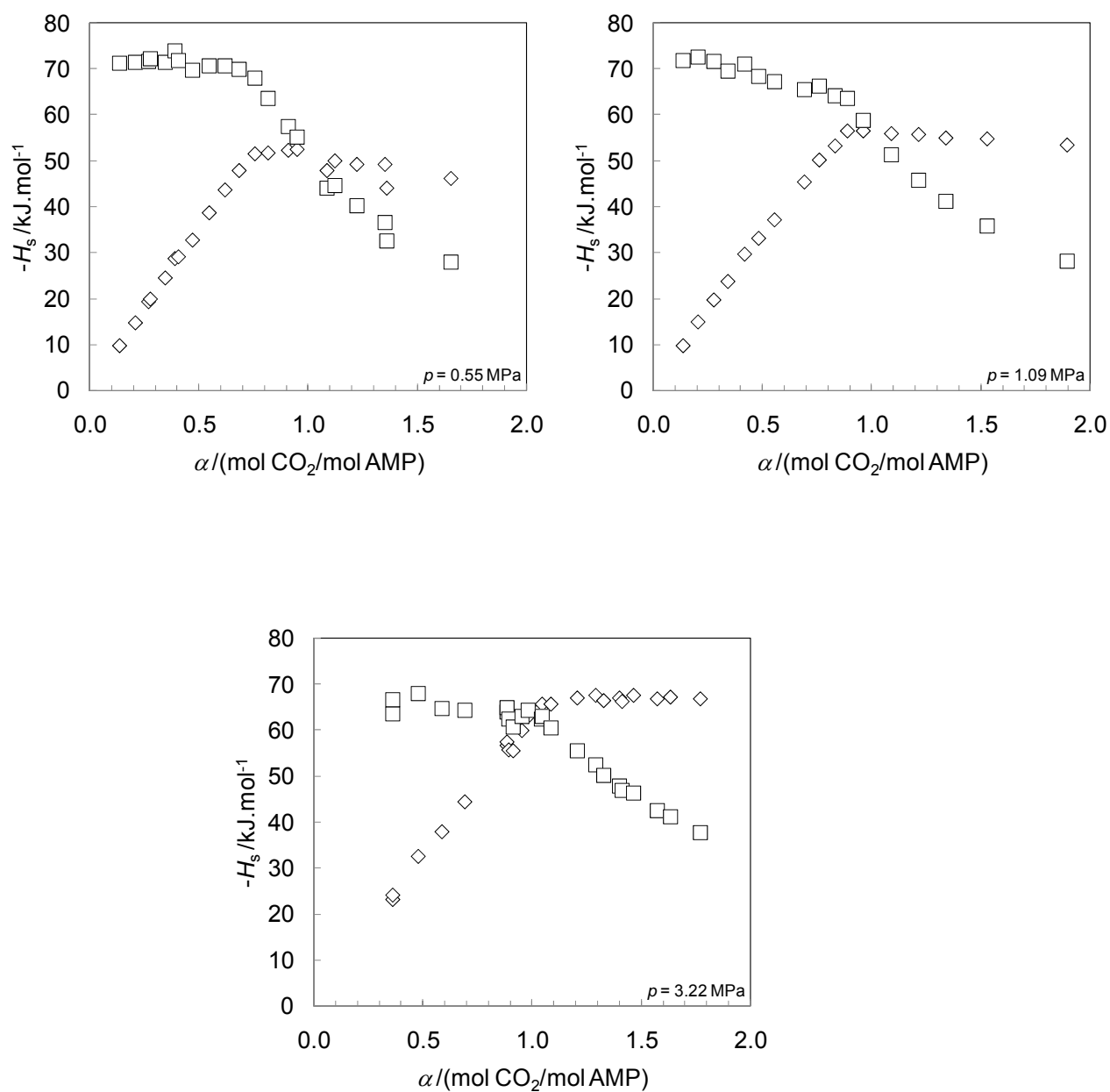
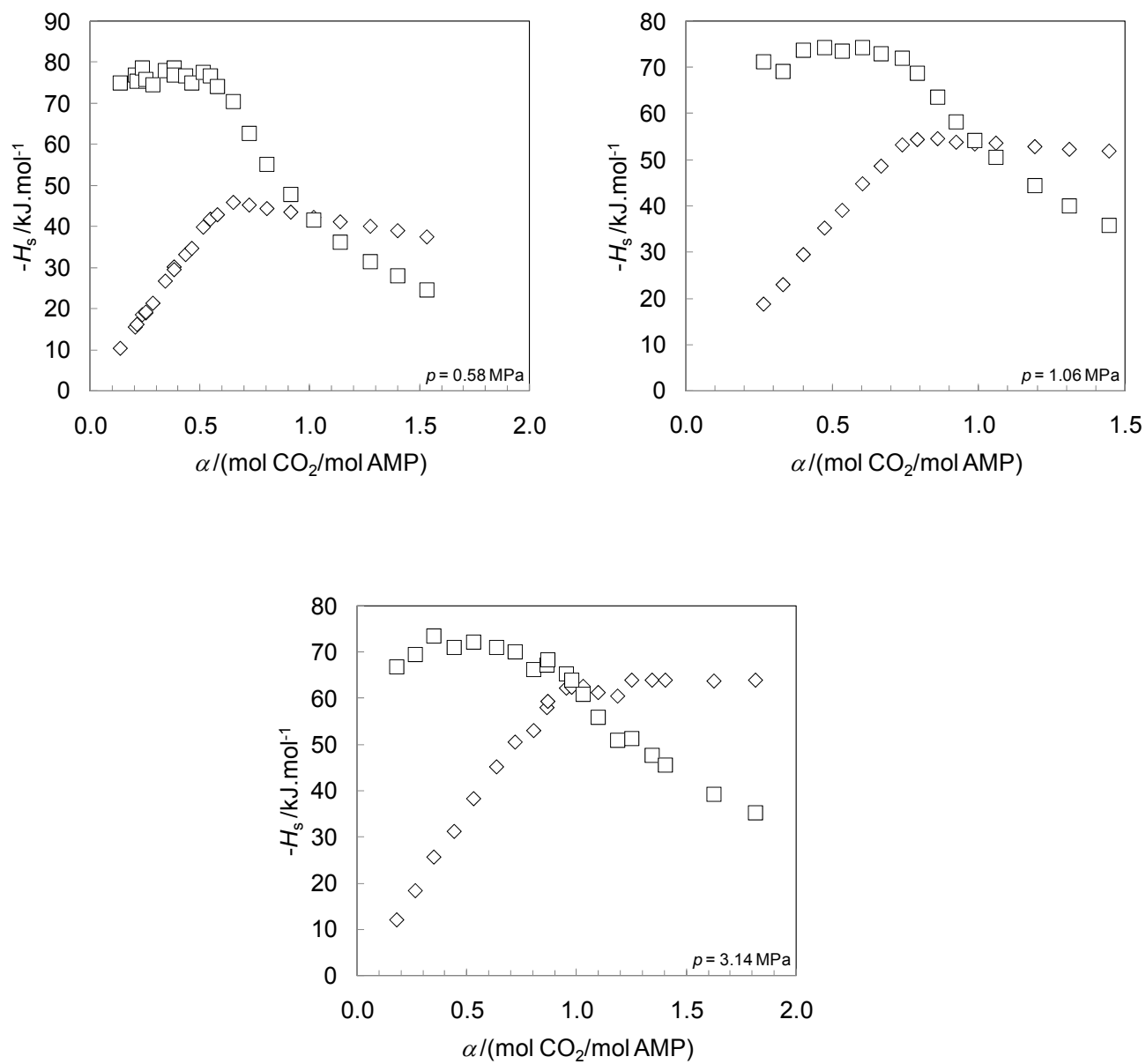


Figure B-4. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse d'AMP 30 mass.% à
 $T = 372,9 \text{ K}$



1-2. Système {CO₂-H₂O-MDEA}

Figure B-5. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 15 mass.% à $T = 322,5$ K

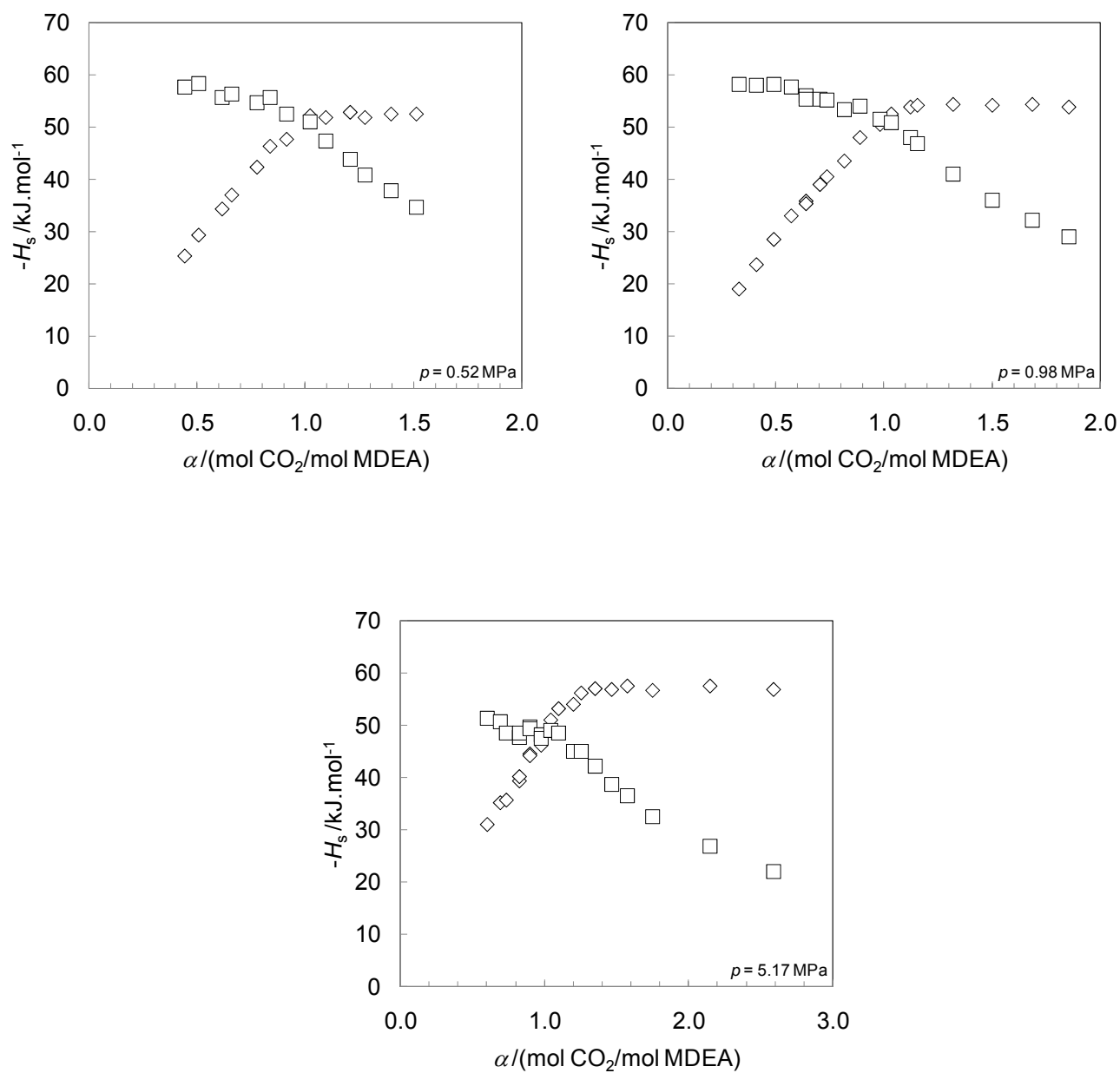


Figure B-6. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 30 mass.% à $T = 322,5$ K

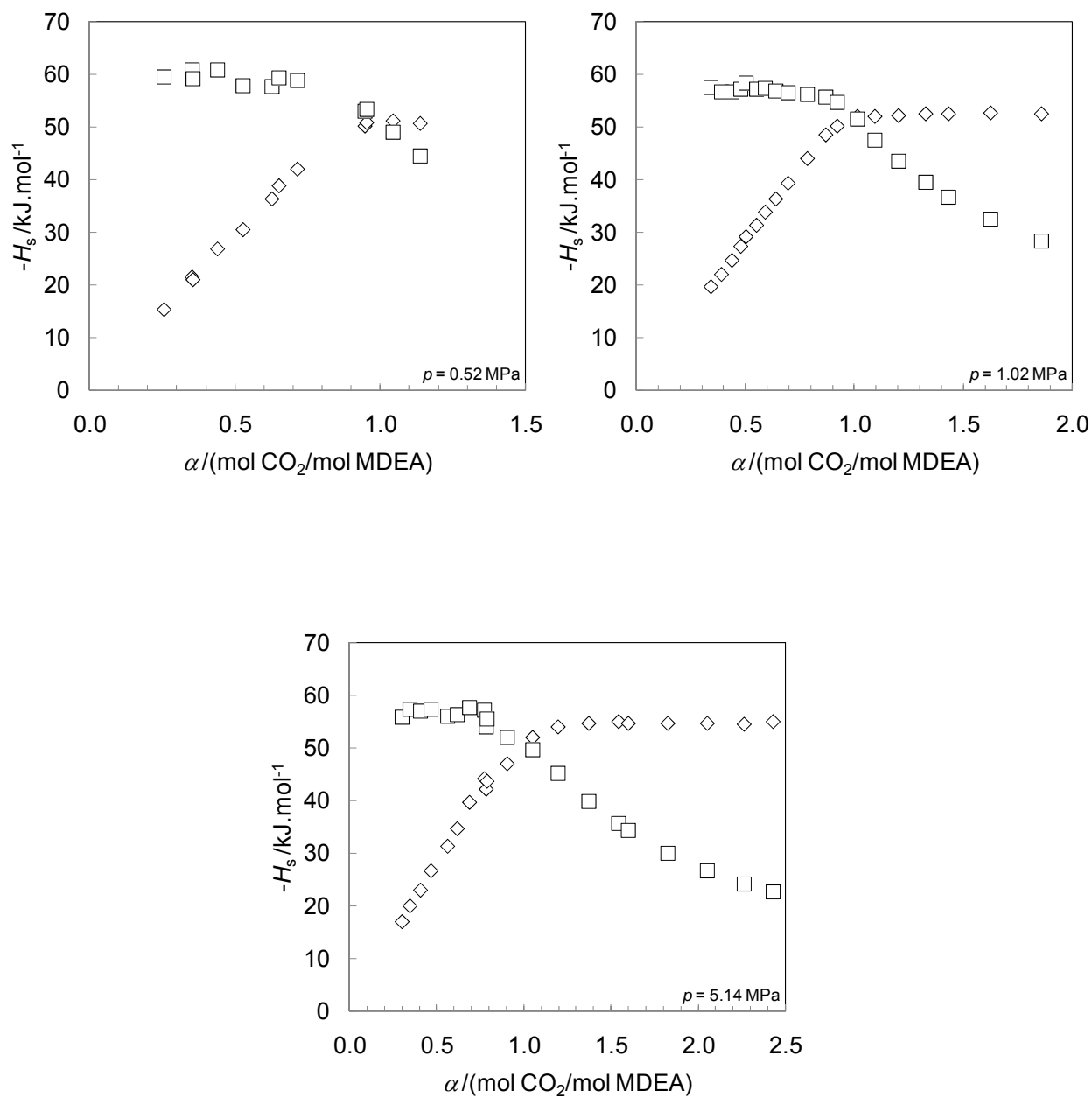


Figure B-7. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 15 mass.% à $T = 372,9$ K

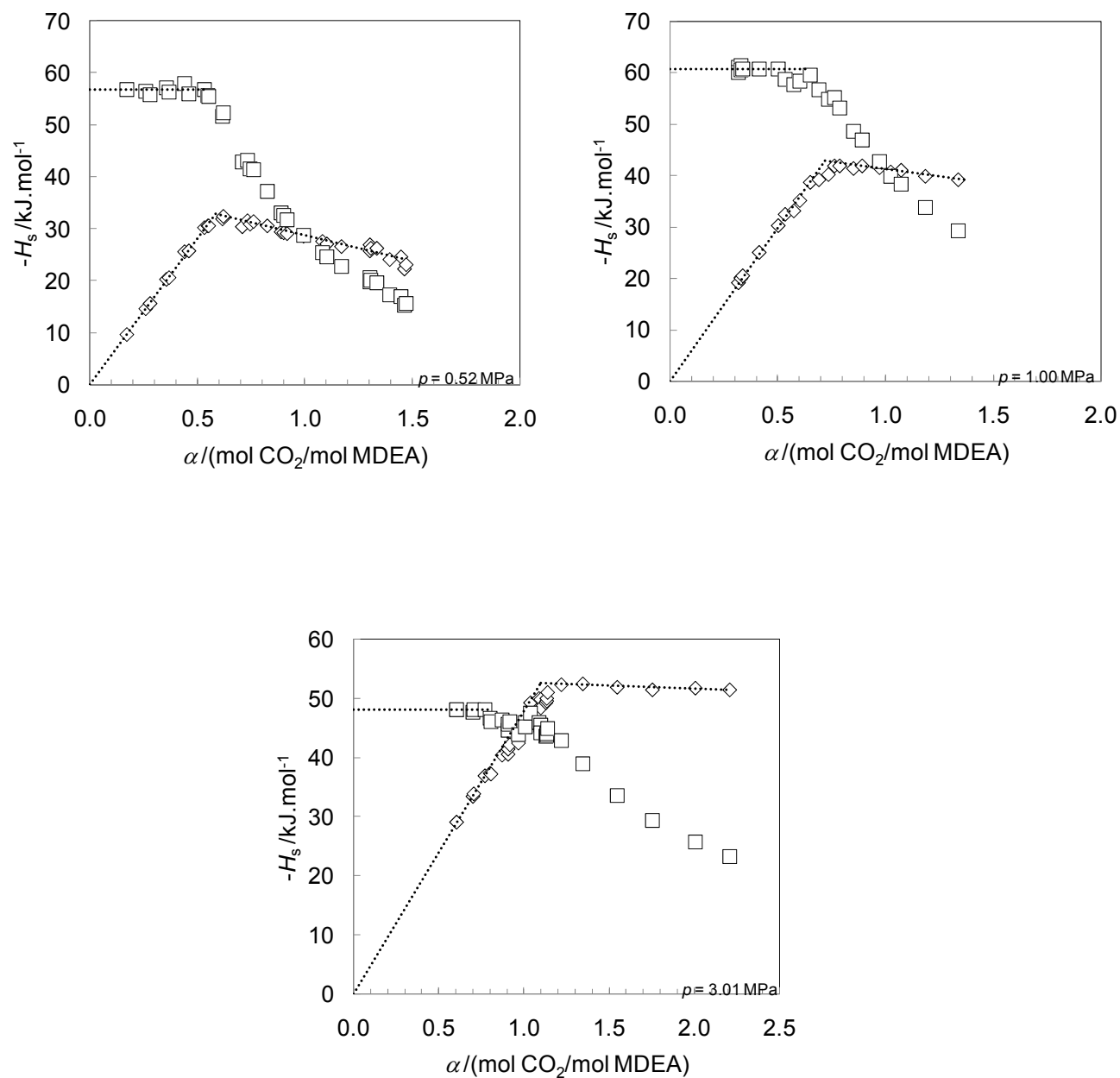
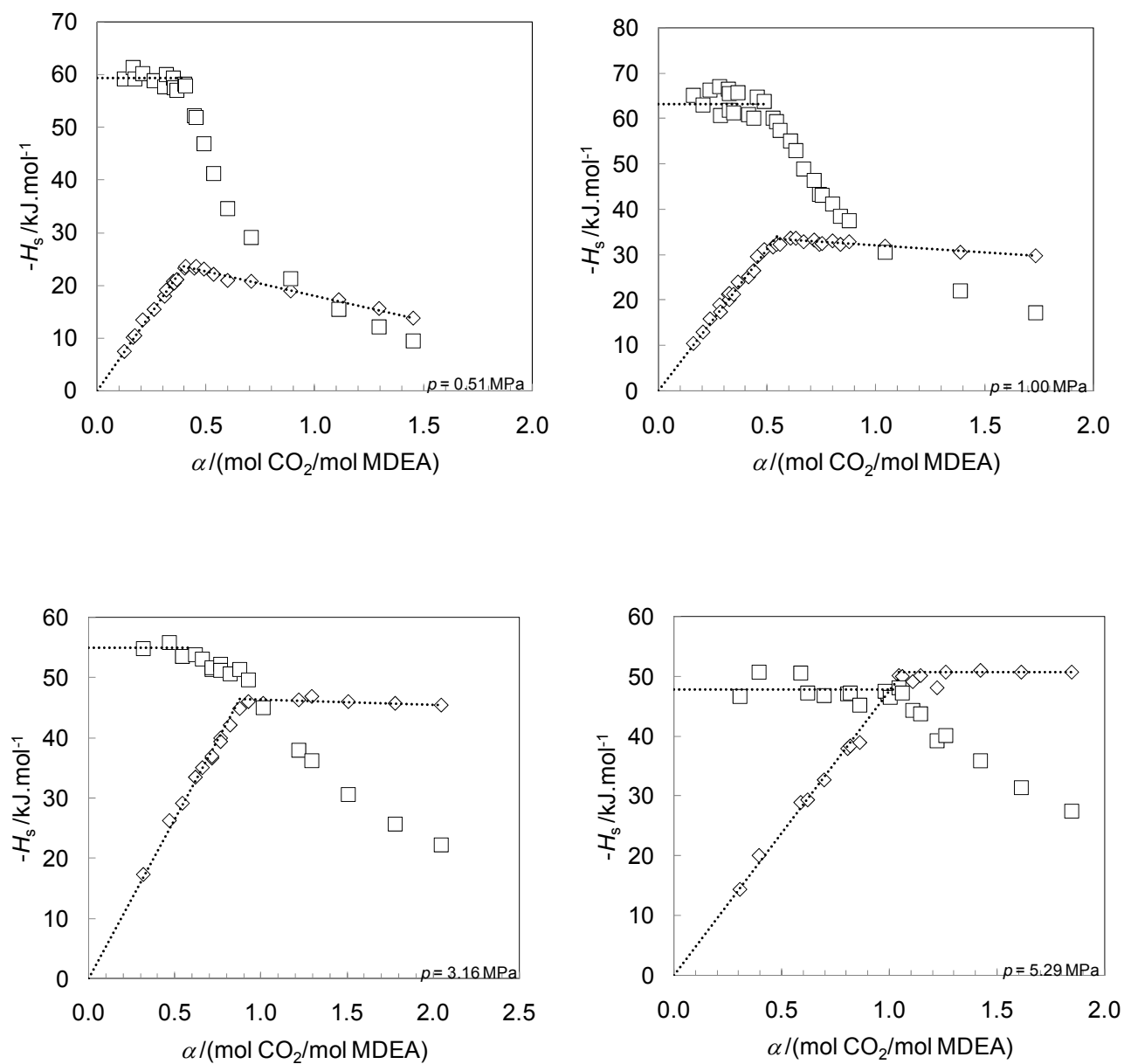


Figure B-8. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA 30 mass.% à $T = 372,9$ K



1-3. Système {CO₂-H₂O-MEA}

Figure B-9. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 15 mass.%
à $T = 322,5$ K

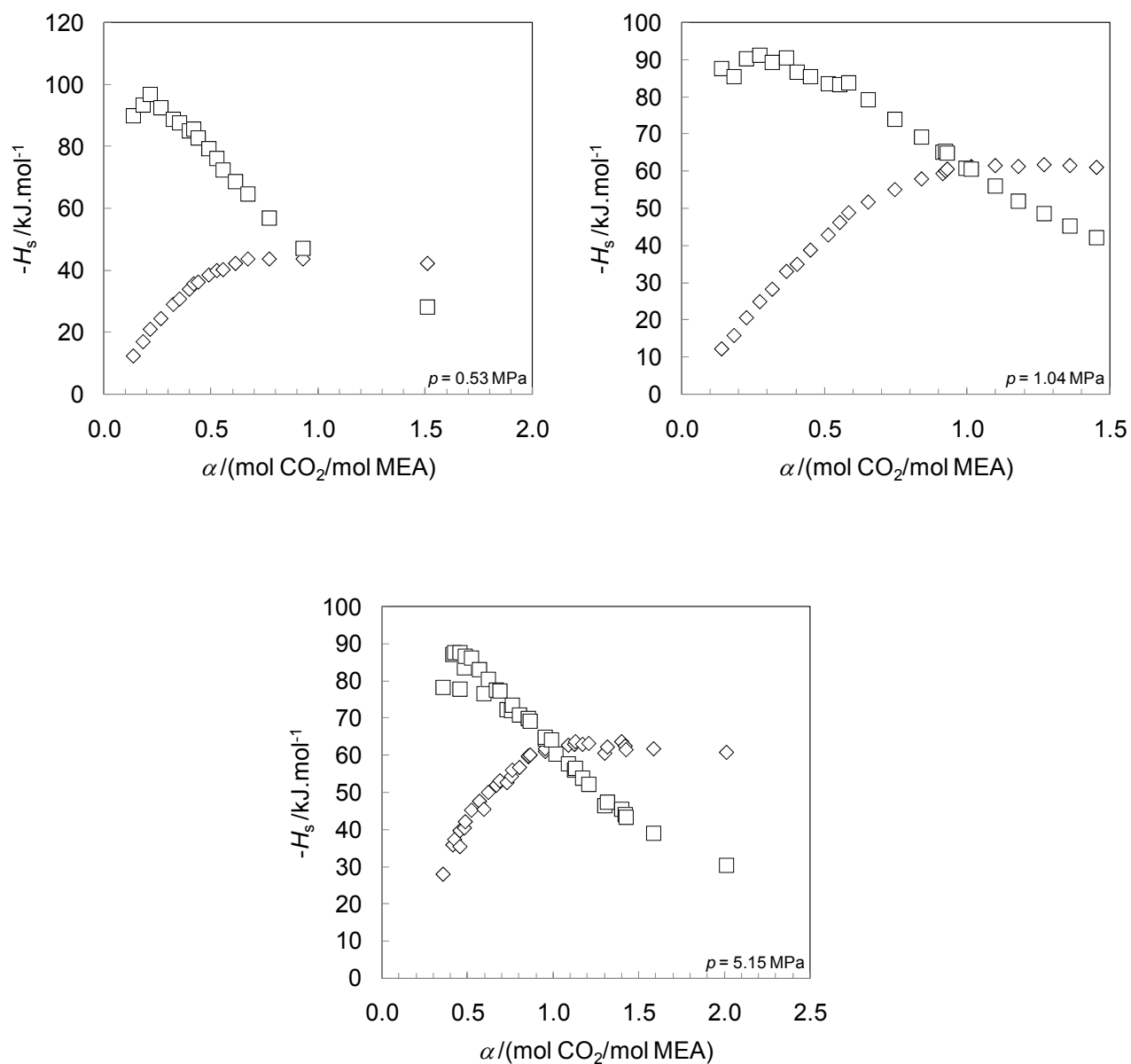


Figure B-10. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30 mass.%
à $T = 322,5$ K

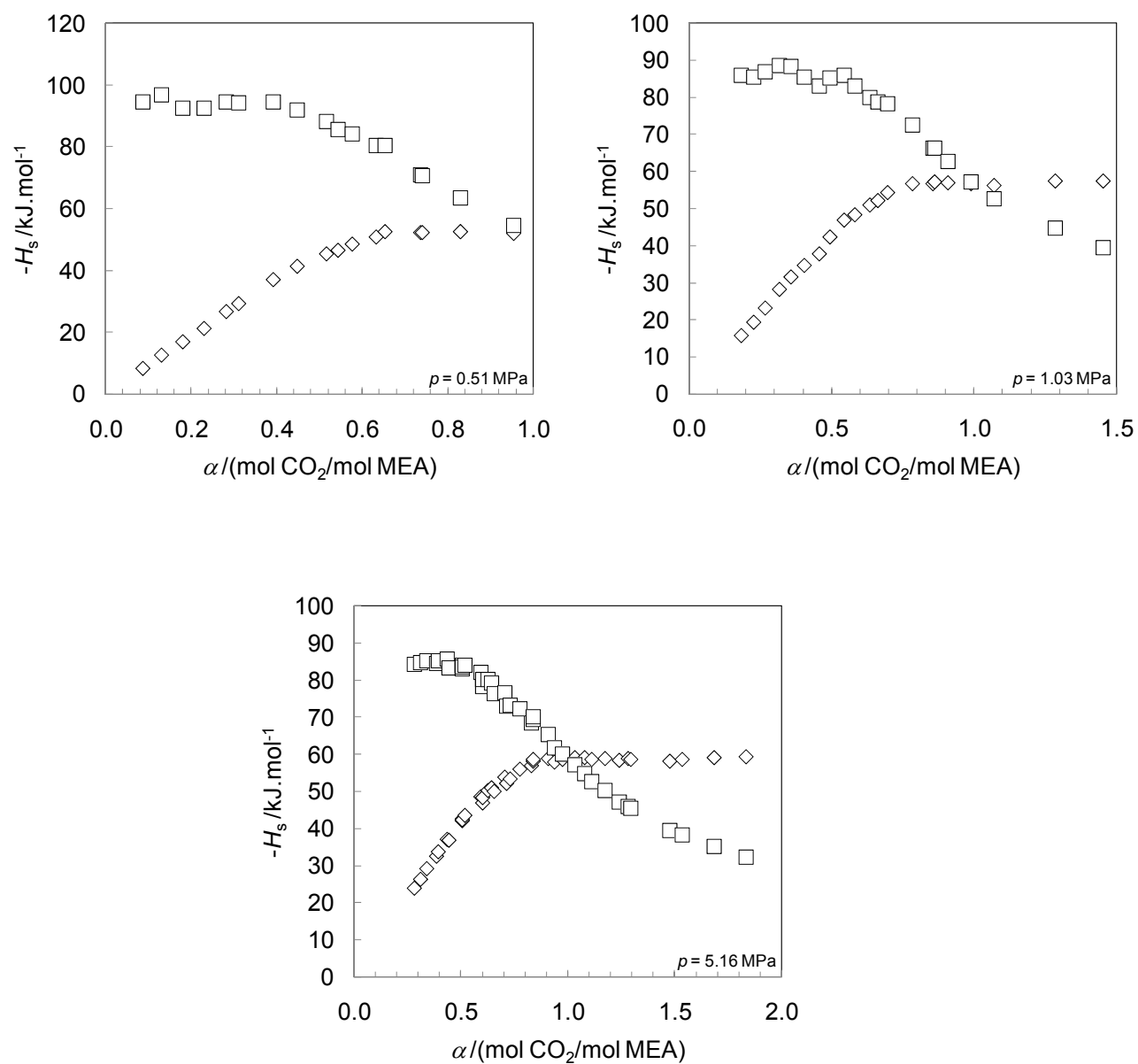


Figure B-11. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 15 mass.%
à $T = 372,9$ K

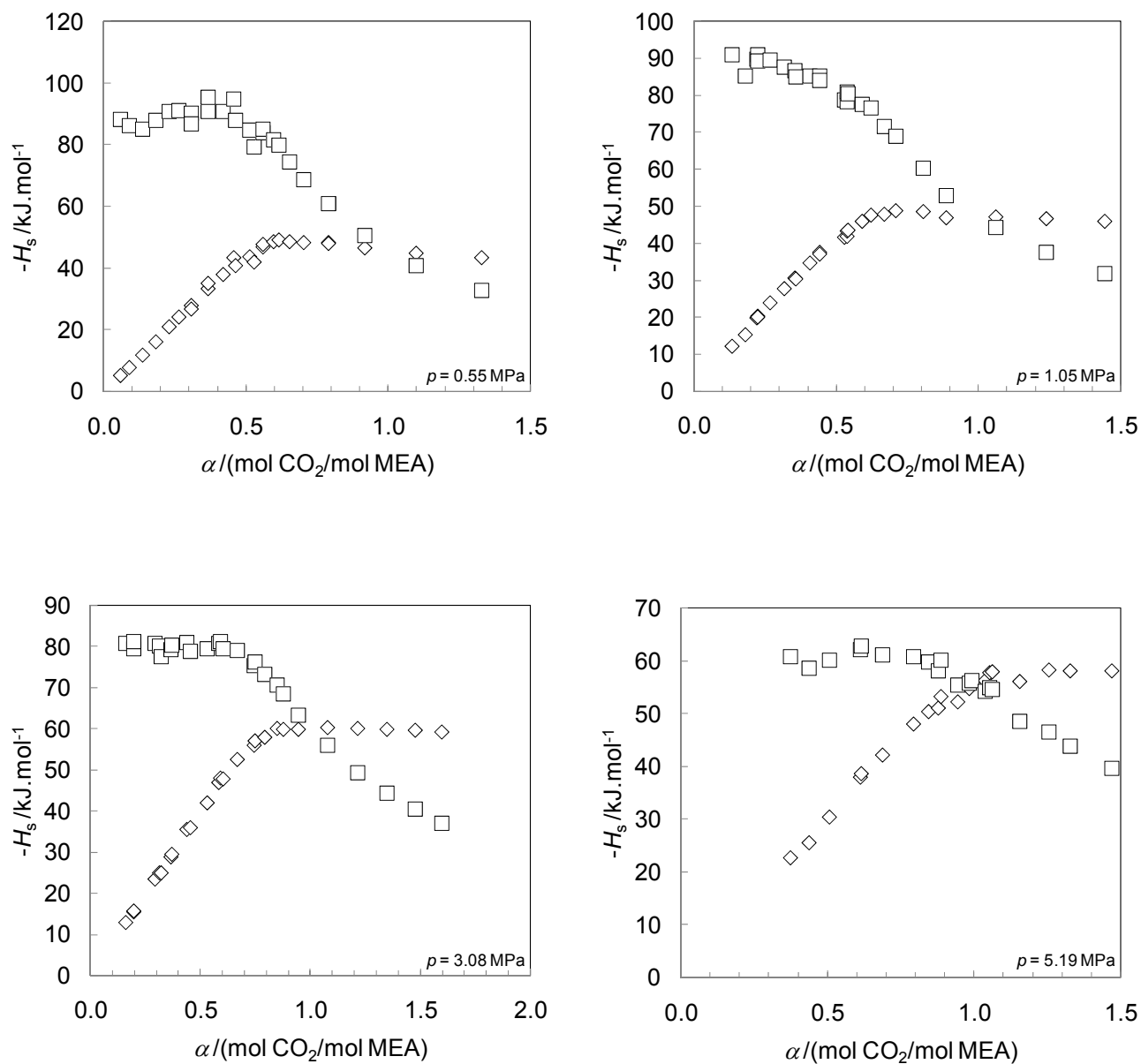
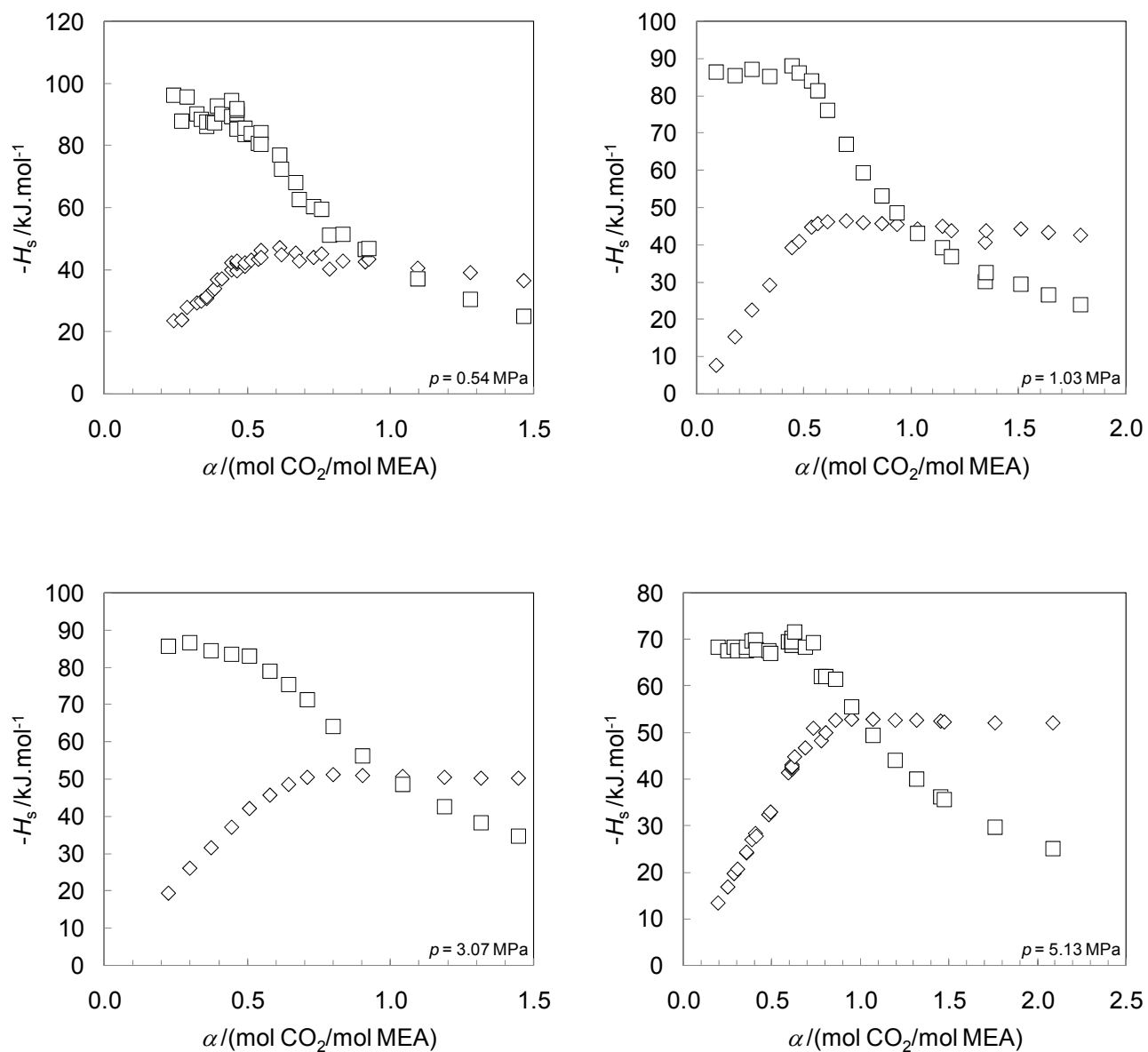


Figure B-12. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30 mass.%
à $T = 372,9$ K



1-4. Système {CO₂-H₂O-DEA}

Figure B-13. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 15 mass.%
à $T = 322,5$ K

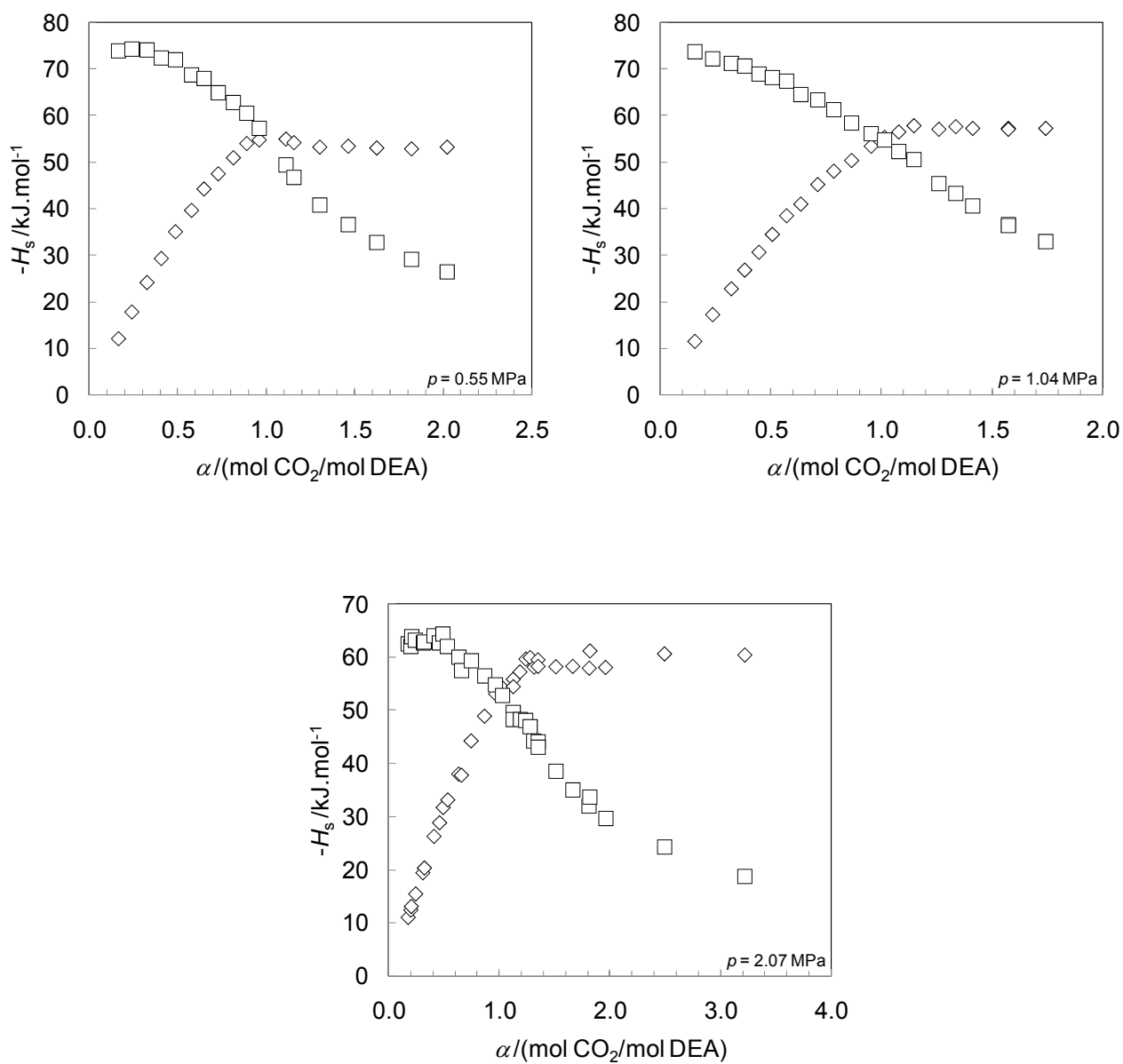


Figure B-14. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 30 mass.%
à $T = 322,5$ K

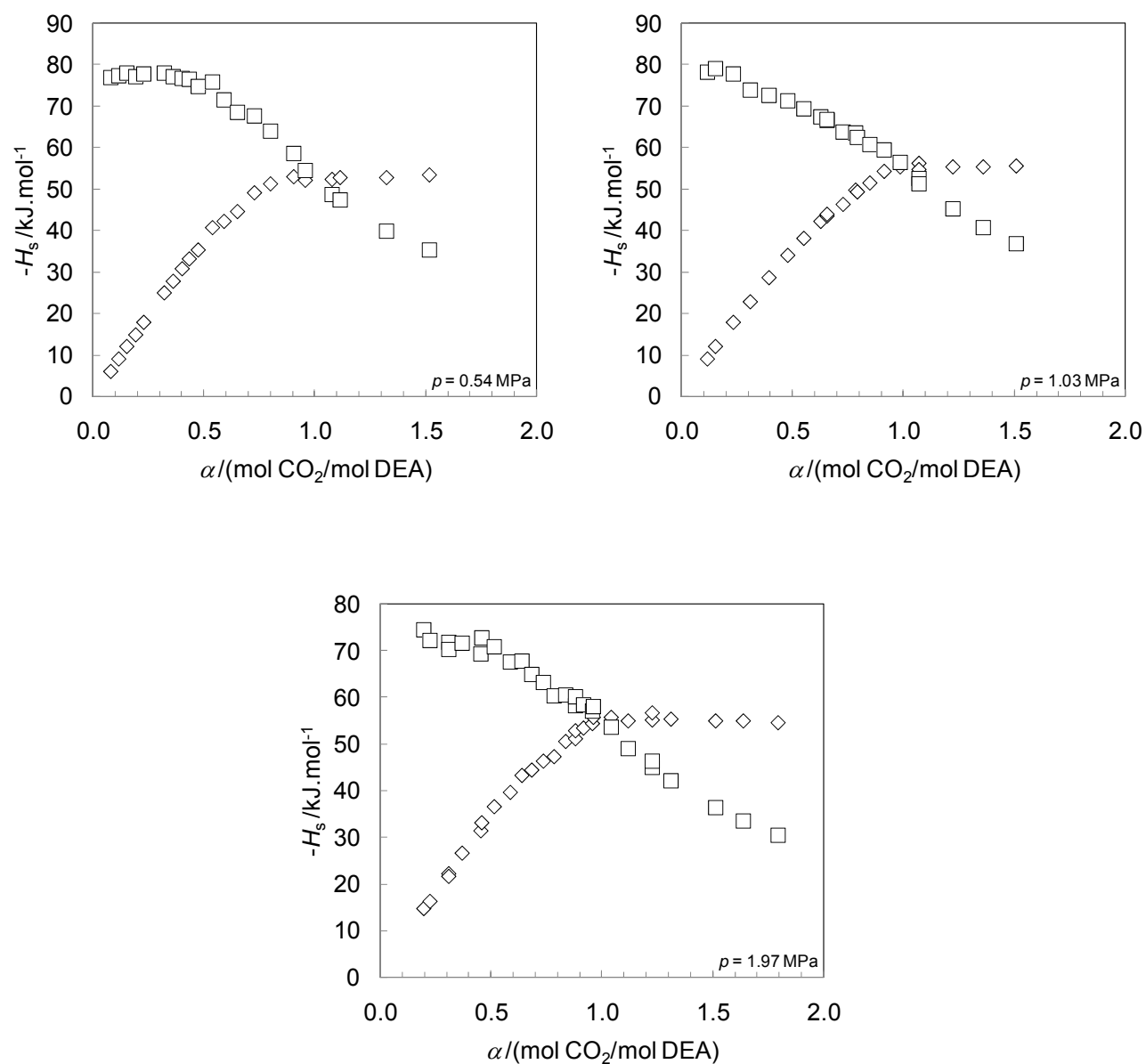


Figure B-15. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 15 mass.%
à $T = 372,9$ K

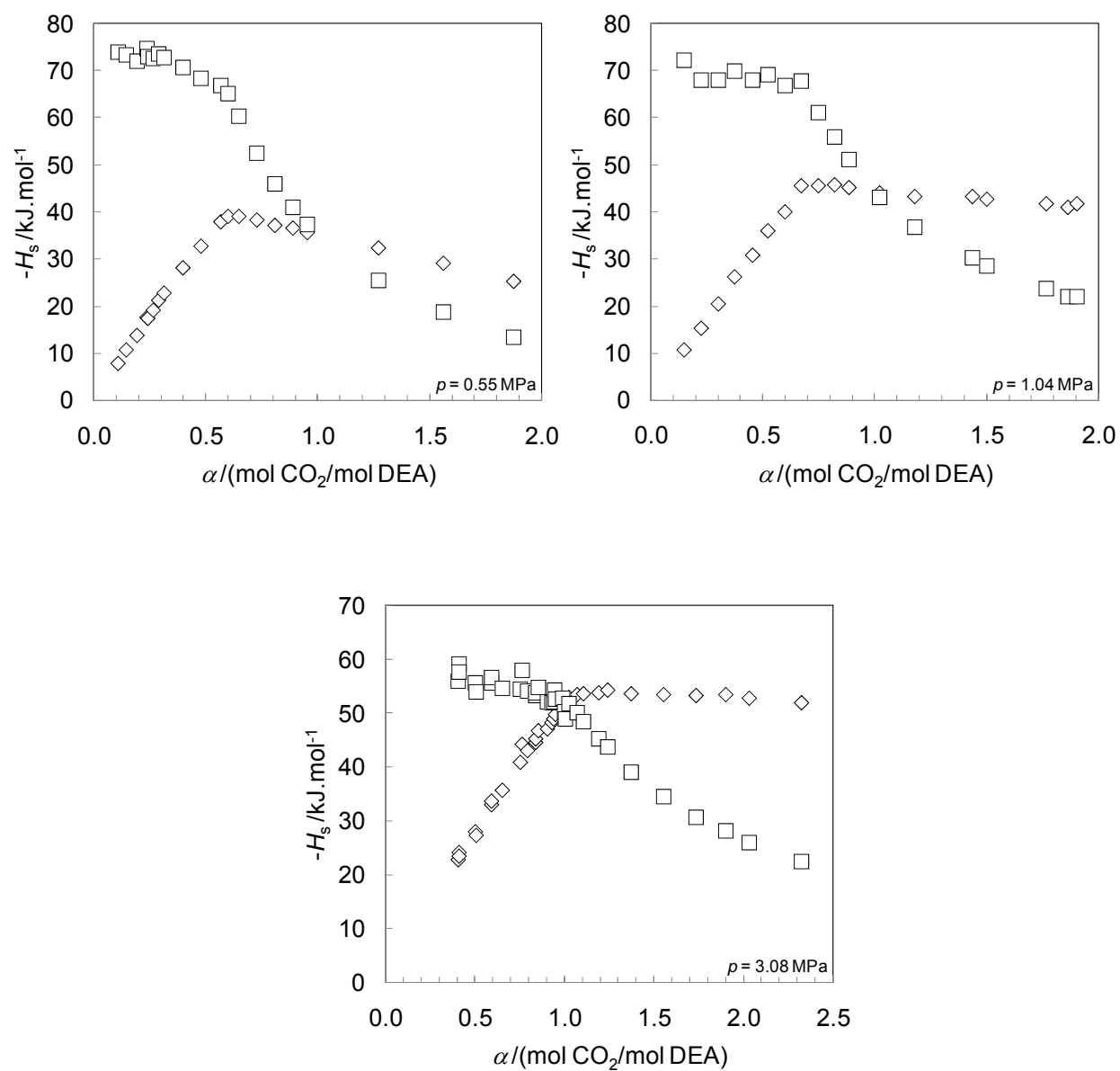
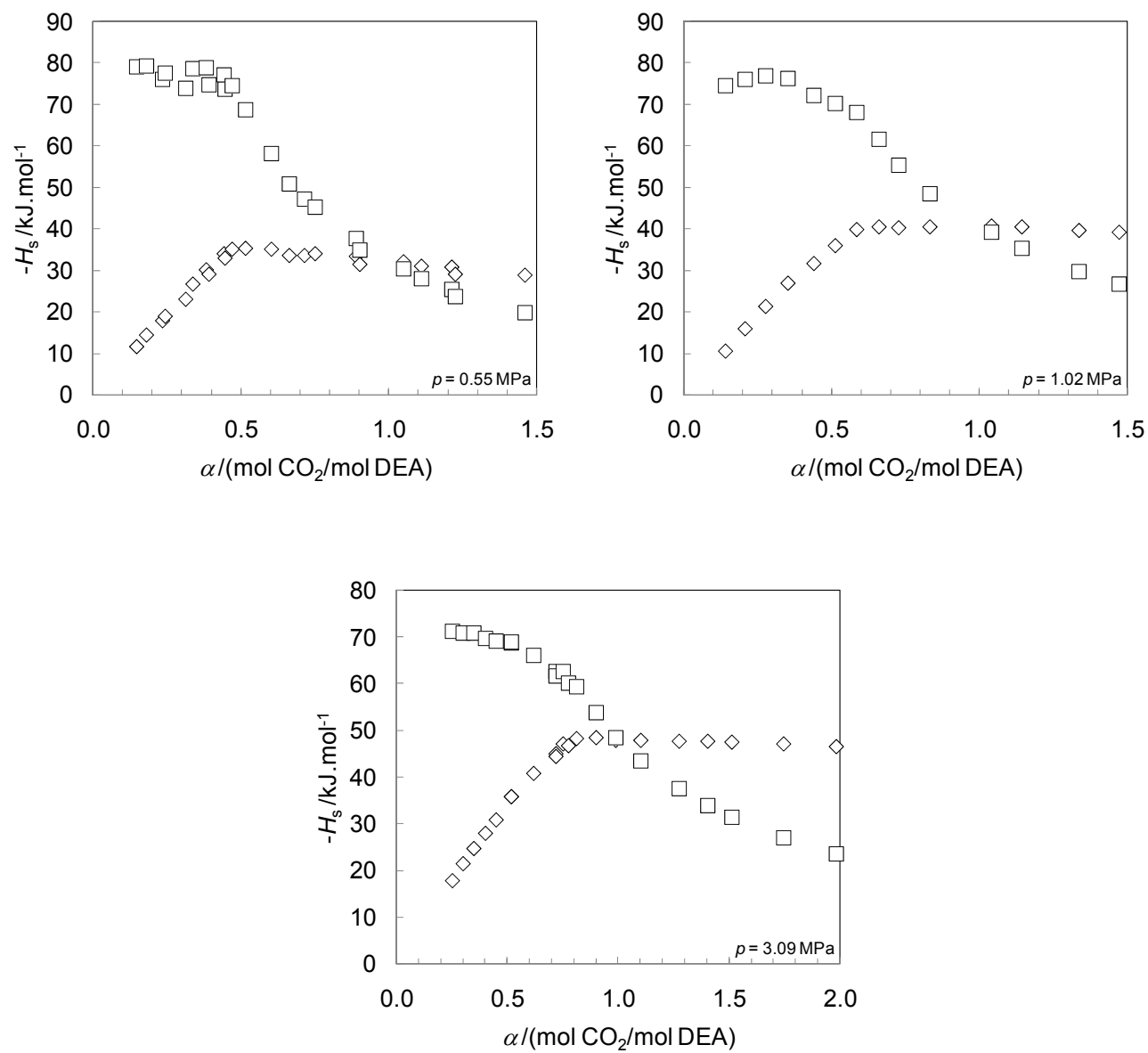


Figure B-16. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 30 mass.%
à $T = 372,9$ K



1-5. Système {CO₂-H₂O-TEA}

Figure B-17. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 15 mass.%
à $T = 322,5$ K

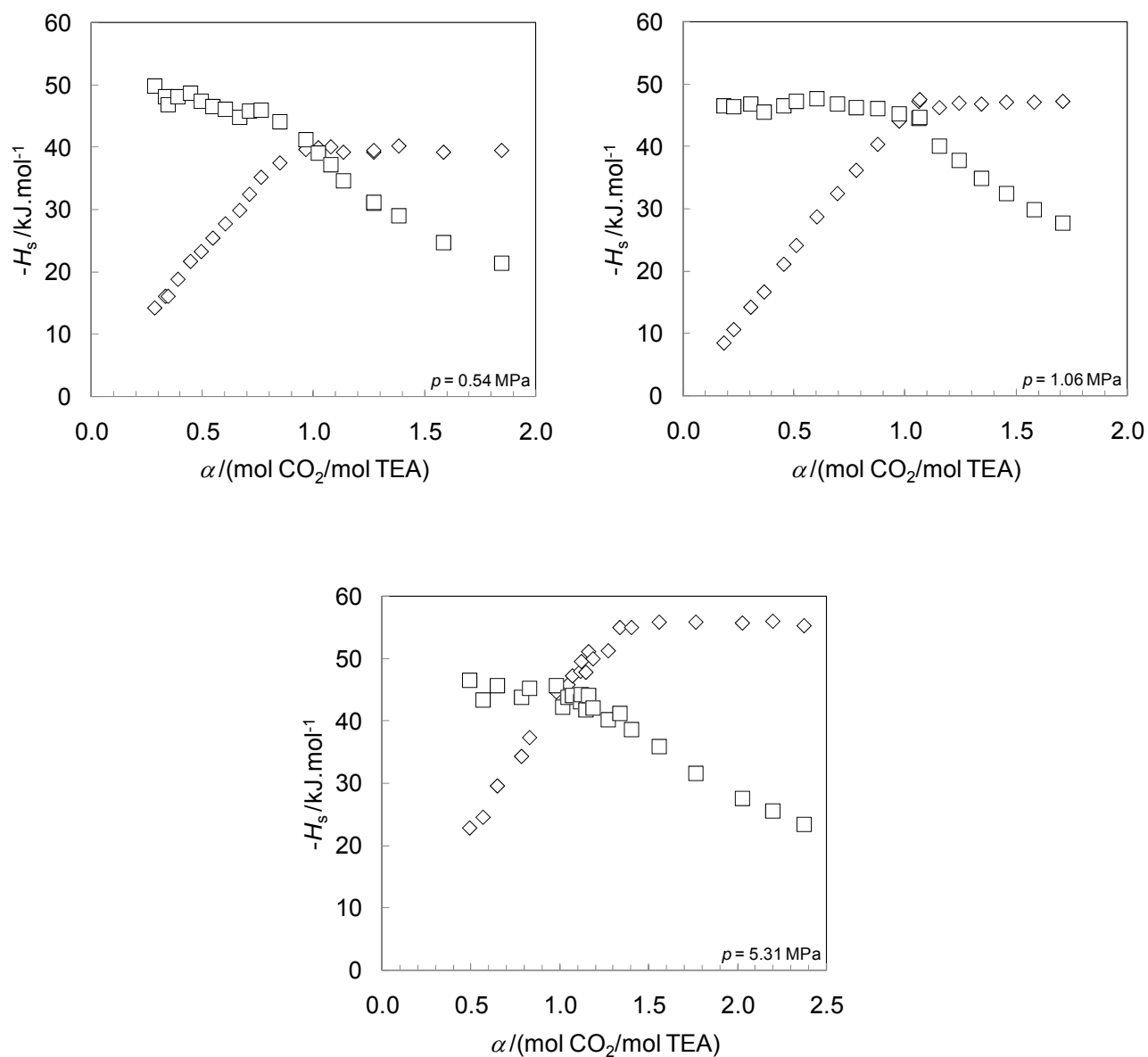


Figure B-18. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 30 mass.%
à $T = 322,5$ K

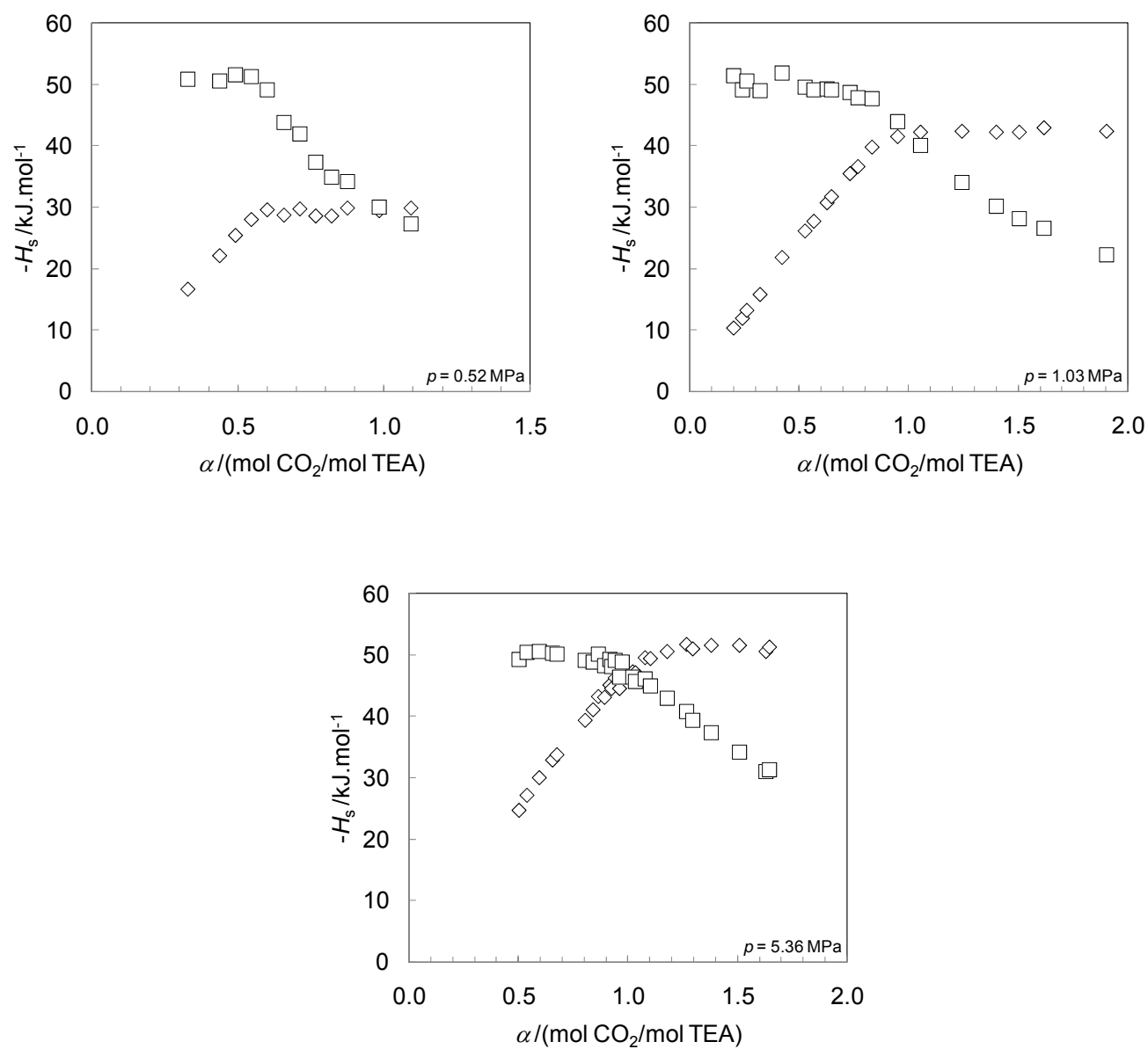


Figure B-19. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 15 mass.%
à $T = 372,9$ K

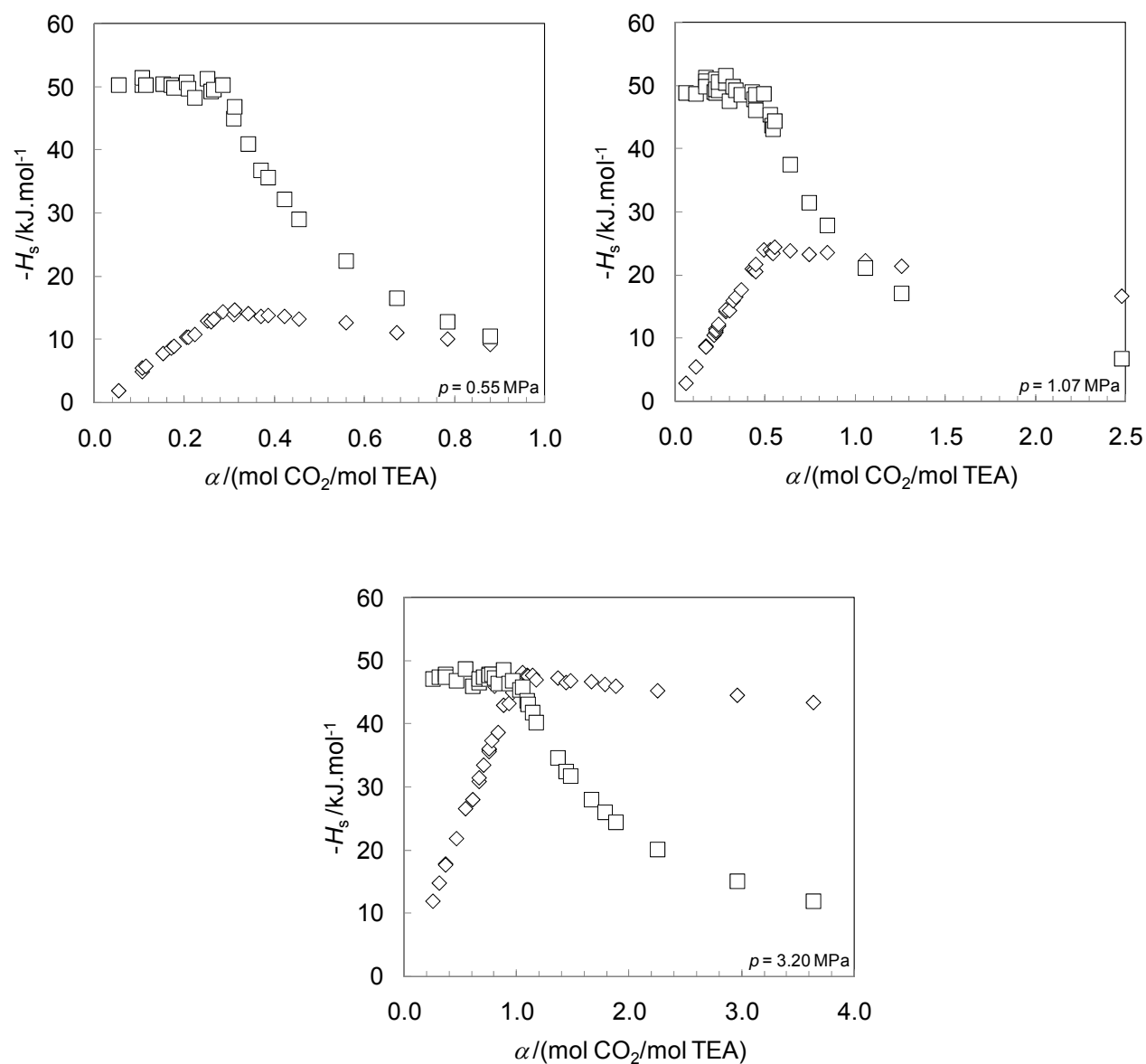
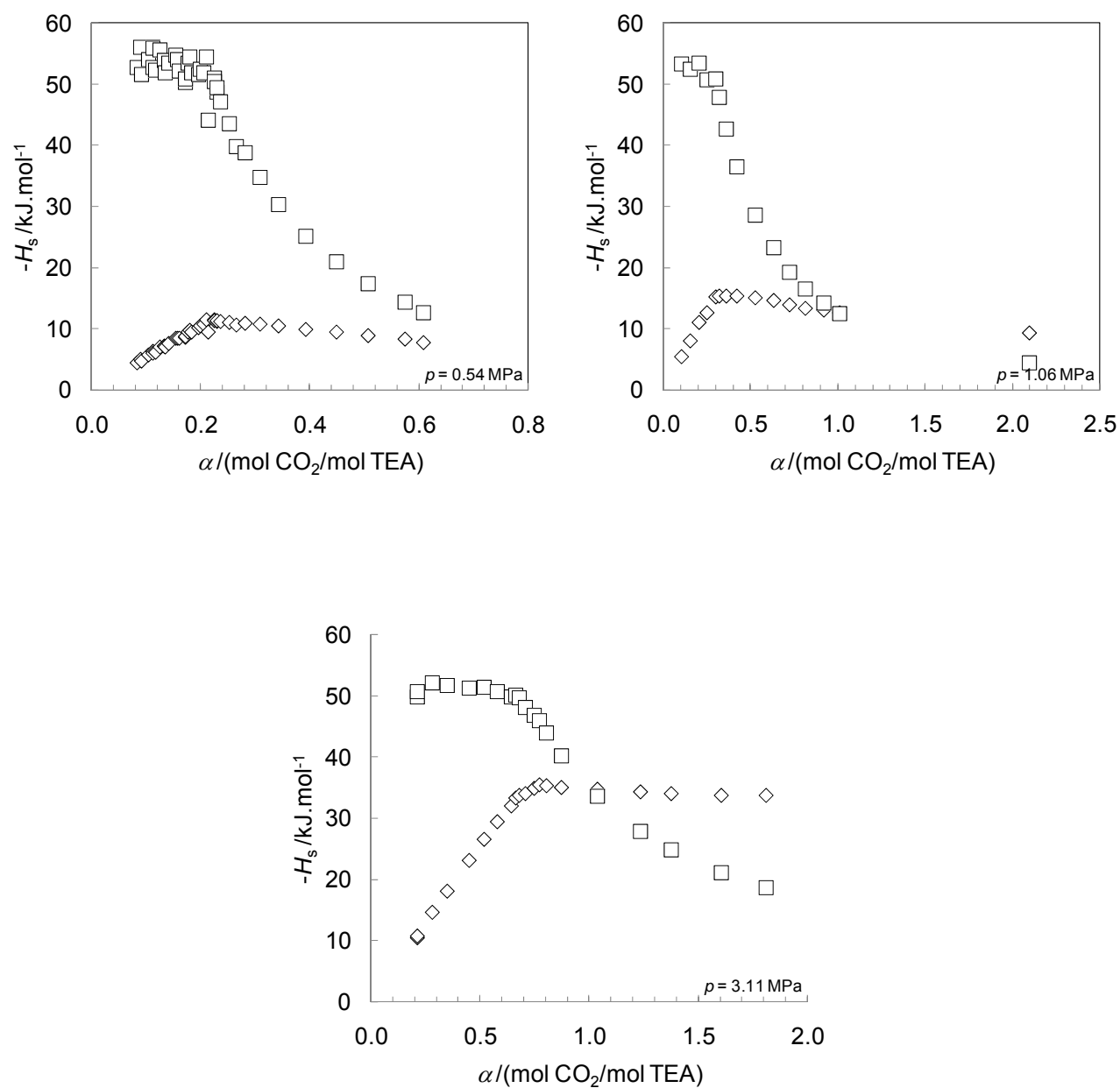


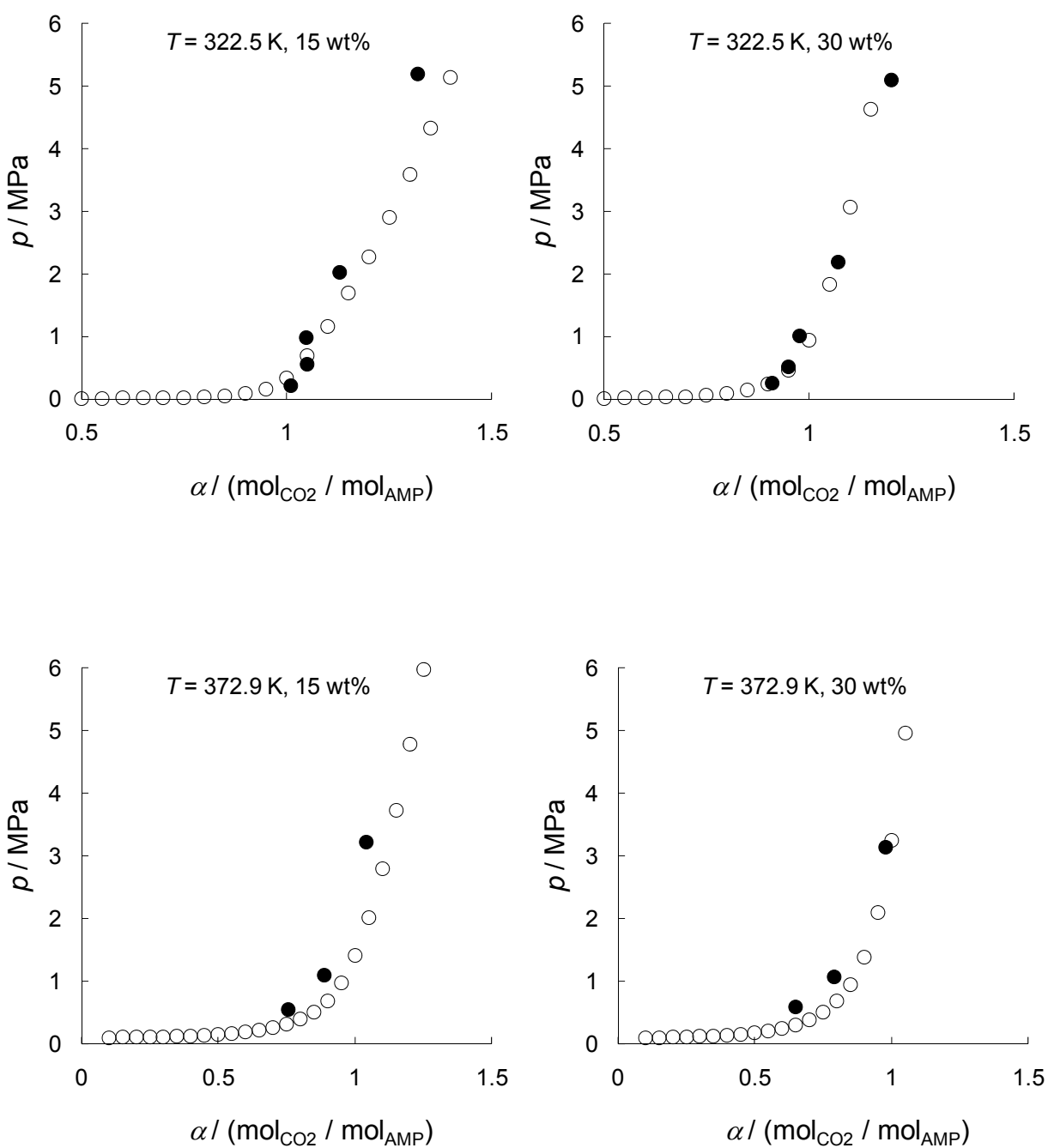
Figure B-20. Enthalpies de dissolution du CO₂ dans une solution aqueuse de TEA 30 mass.%
à $T = 372,9$ K



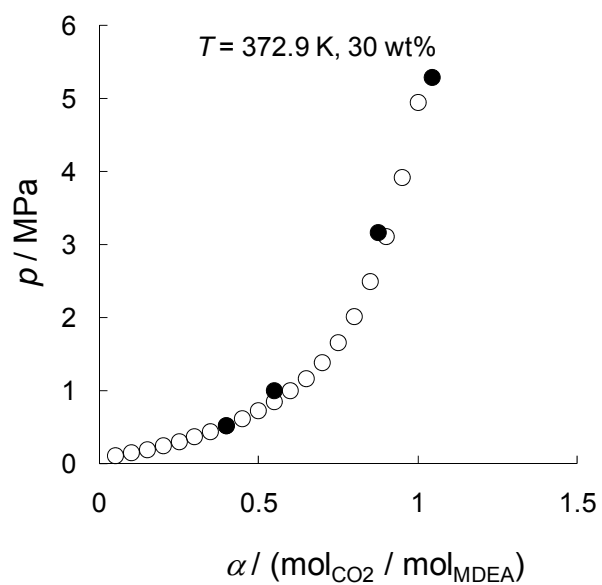
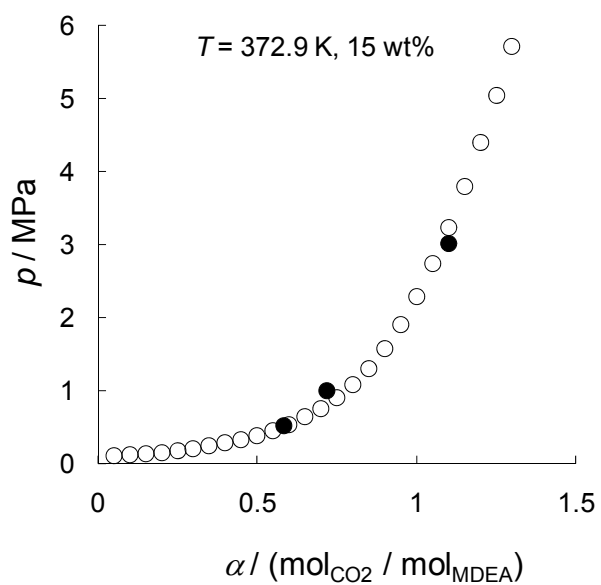
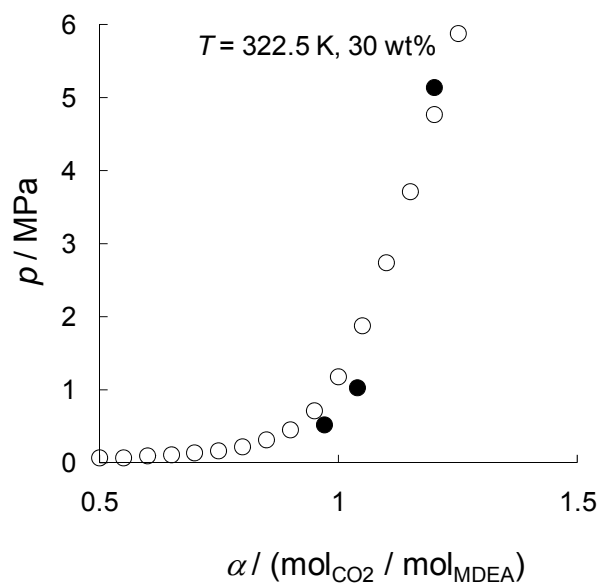
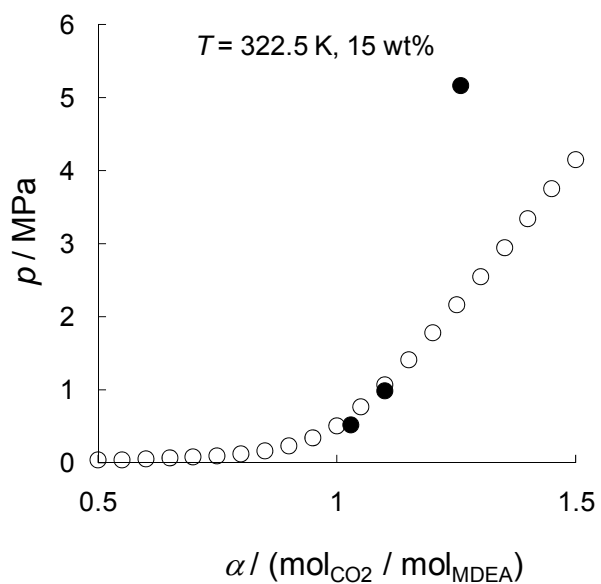
2. comparaison des pressions d'équilibre calculées à partir du modèle avec nos données expérimentales

Pour toutes les figures, les données calculées sont représentées par des cercles vides (\circ) et les données expérimentales par des cercles pleins (\bullet).

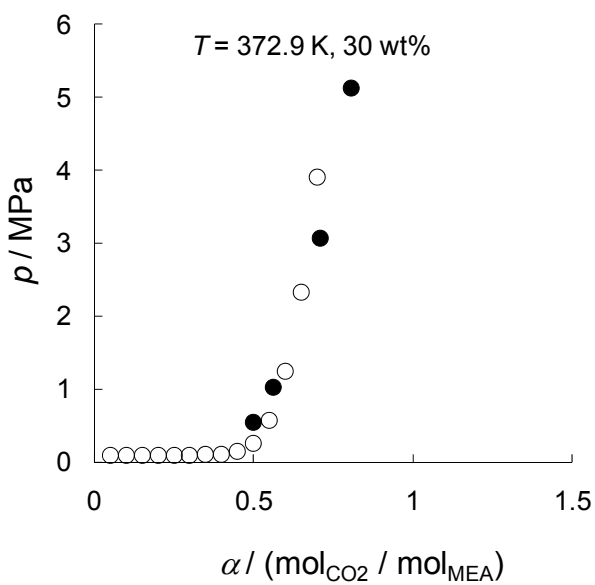
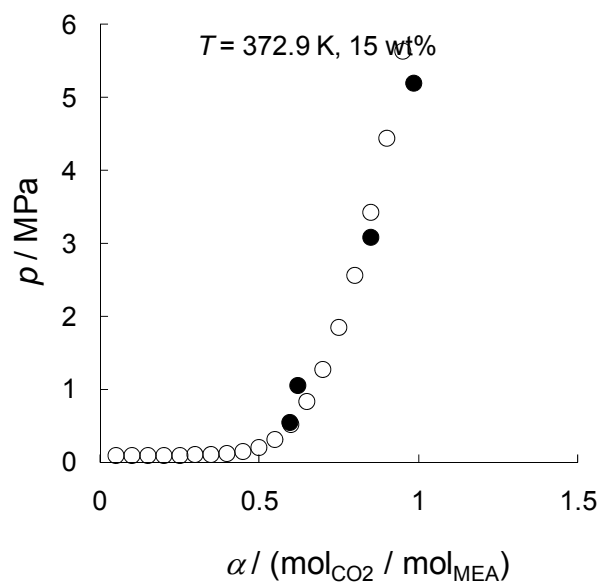
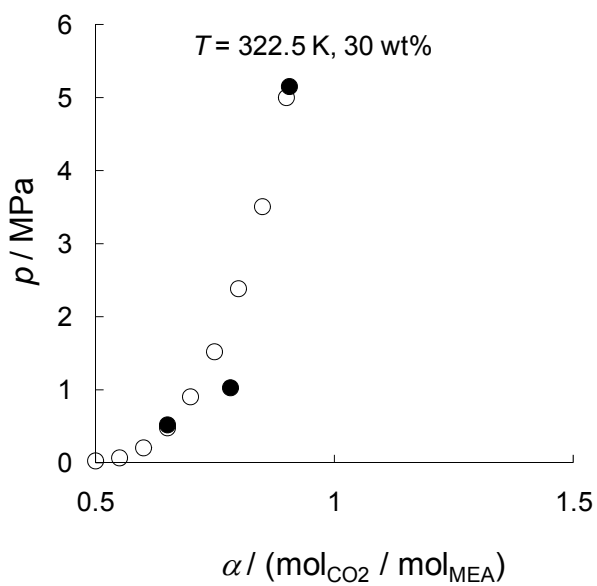
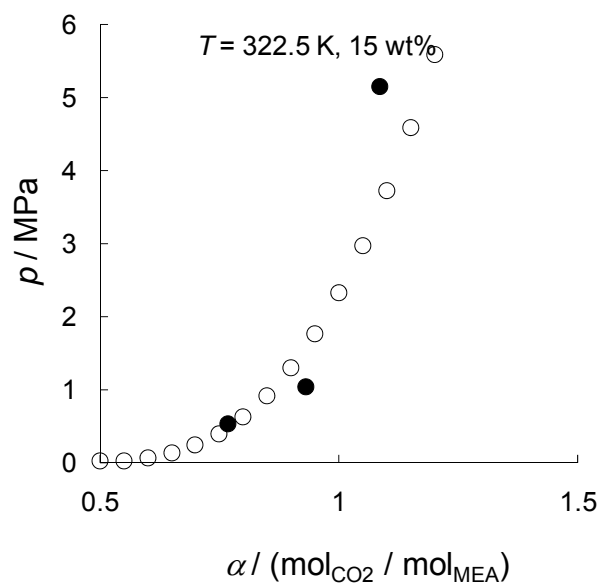
2-1. Système $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-AMP}\}$



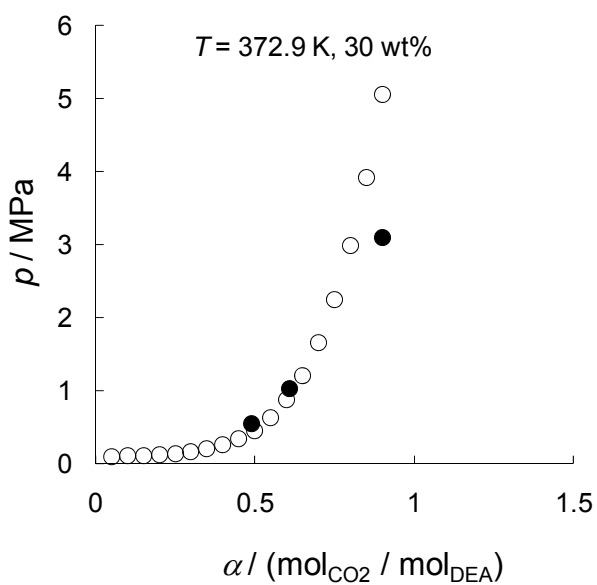
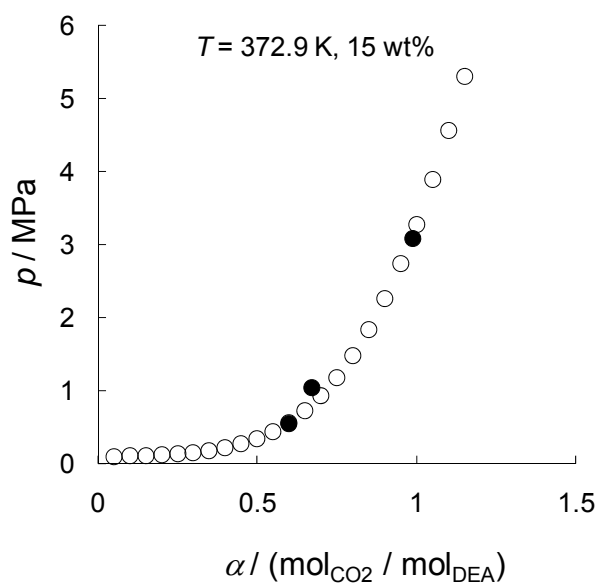
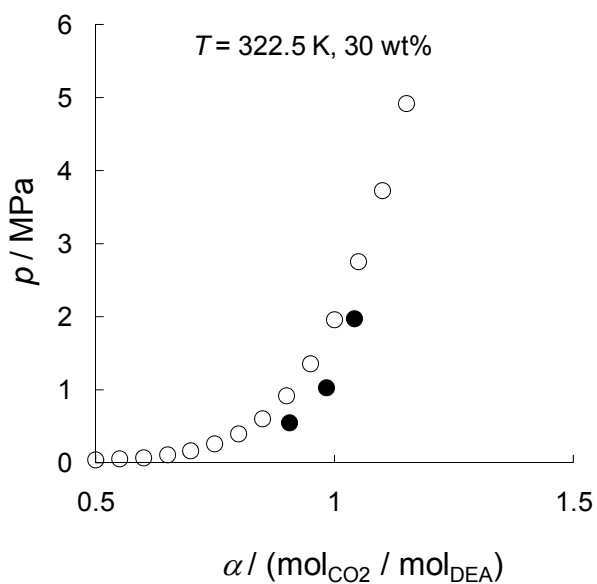
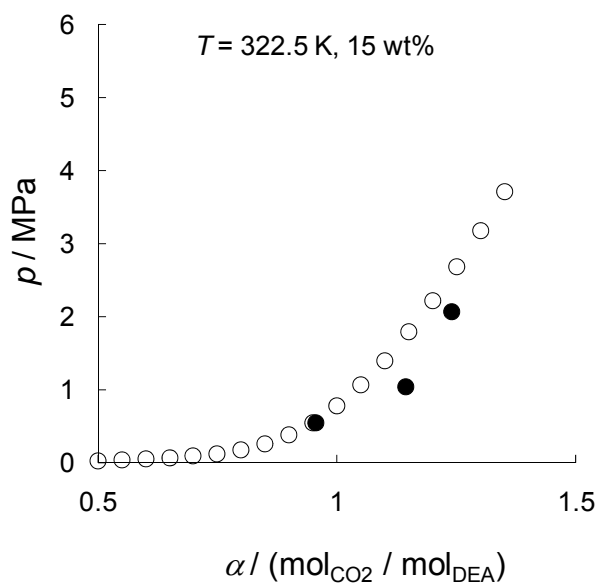
2-2. Système {CO₂-H₂O-MDEA}



2-3. Système {CO₂-H₂O-MEA}



2-4. Système {CO₂-H₂O-DEA}



Résumé:

Cette thèse porte sur l'étude de l'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amine. Pour développer des modèles théoriques décrivant les systèmes {CO₂-amine-eau} pour les conditions appliquées aux procédés industriels, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales reliant la solubilité et l'enthalpie. Dans cette étude, nous avons utilisé une unité de mélange à écoulement construite au laboratoire que nous avons adapté à un calorimètre SETARAM C-80 pour mesurer l'enthalpie de solution du CO₂ dans cinq solutions aqueuses d'amine (la 2-Amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), la triéthanolamine (TEA) et la méthyl-diéthanolamine (MDEA)) (15 et 30 mass%) à des températures comprises entre 322.5 K et 372.9 K et des pressions allant de 0.5 à 5 MPa. Les données de la littérature ont été utilisées pour ajuster deux modèles thermodynamiques d'équilibre de phases (un simple et un rigoureux). Le premier modèle résume l'absorption du CO₂ par une seule réaction, tandis que le second prend en compte toutes les réactions à l'équilibre. Le modèle simple reproduit nos enthalpies expérimentales à plus ou moins 10%, tandis que le modèle rigoureux reproduit nos données avec un écart compris entre 5 et 20% selon l'amine considérée. Le calcul de l'enthalpie dans le modèle rigoureux est fortement dépendant des données de la littérature utilisées pour la réaction de protonation de l'amine. Ceci souligne la nécessité d'acquérir de nouvelles données expérimentales sur ces constantes d'équilibre pour améliorer le modèle.

Abstract:

This PhD thesis is focused on studying enthalpy of solution of carbon dioxide in aqueous amine solutions. In order to develop theoretical models describing the {CO₂-amine-water} systems under process conditions, reliable experimental data for solubility and enthalpy are required. In this study, we used a custom-made flow mixing unit in the SETARAM C-80 calorimeter to measure the enthalpy of solution of CO₂ in five aqueous amine solutions (2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA)) (15 and 30 wt%) at temperatures between 322.5 K and 372.9 K and pressures from 0.5 to 5 MPa. Literature data were used to derive two VLE thermodynamic models (a simple one and a rigorous one). The first model treats the CO₂ absorption by one single reaction, while the second takes into account all reactions occurring at equilibrium. The simple model reproduces our experimental enthalpies to within 10%, while the full chemical equilibrium treatment reproduced our data to within 5-20% depending on the amine selected. The enthalpy calculation in the rigorous model is strongly dependent of the literature values used for the amine protonation reaction. Accurate protonation constant measurements are needed to resolve this issue.